



**Luís Filipe dos Santos    Arsénio em águas subterrâneas em Portugal  
Serrano Pinto**



**Luís Filipe dos Santos    Arsénio em águas subterrâneas em Portugal**  
**Serrano Pinto**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Dr. Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e sob a co-orientação científica do Dr. William Graham Burgess, Professor Sénior do Departamento de Ciências da Terra da UCL – London's Global University

Apoio financeiro no âmbito das Bolsas de Doutoramento da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio (Bolsa de Doutoramento SFRH/BD/12583/2003).

Dedico este trabalho aos meus pais, por estarem sempre presentes.

**o júri**

**presidente**

Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro (orientador)

Doutor William Graham Burgess  
Senior Lecturer, University College London – Department of Earth Sciences (co-orientador)

Doutor Iuliu Radu Bobos  
Professor Auxiliar do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Doutora Maria do Rosário Melo da Costa Pereira  
Professora Auxiliar do Departamento de Geologia da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro



## agradecimentos

A realização deste trabalho necessitou da ajuda preciosa de muitas pessoas e entidades, às quais quero agradecer.

Em primeiro lugar, um agradecimento especial aos meus pais, pois sem os seus conselhos, apoio, persistência, disponibilidade, preocupação e constante acompanhamento, esta etapa nunca teria sido realizada. Aos meus irmãos, quero também dizer muito obrigado por toda a ajuda e apoio que me deram.

Ao Professor Eduardo Ferreira da Silva um muito obrigado por me ter orientado, uma vez mais, de modo exímio. Provou-me, novamente, quão profissional e dedicado é. Esteve sempre disponível para me tirar as minhas dúvidas (e foram muitas), para me dar os conselhos necessários e importantes para que este trabalho chegasse a bom porto. Ao meu co-orientador, o Dr. William Burgess devo um agradecimento também. Apesar de por vezes ser difícil de contactar, a sua orientação foi essencial.

Aos meus professores de curso, daqui do Departamento de Geociências, que me ajudaram sempre que tive dúvidas e que pedi bibliografia, em especial aos Professores Fernando Rocha, José Francisco Santos, Luís Menezes, Marques da Silva, e às Professoras Beatriz Valle Aguado, Cristina Bernardes e Maria do Rosário Azevedo.

Às minhas amigas e colegas Carla Patinha, Denise Terroso e Paula Marinho. Muita conversa em tempos de maior angústia ajudaram de modo incrível e todas estiveram sempre prontas a ajudar no que fosse necessário. Tudo o que pedi, e não foi pouco, foi feito na hora. Mas à Carla é impossível colocar em palavras tudo o que fez por mim e por esta dissertação. Limito-me a dizer muito obrigado por toda a ajuda, todo o apoio, todos os conselhos. Por tudo. Aos meus amigos e colegas do “Gabinete de Crise”, quero agradecer sinceramente. São eles a Sofia Mota Leite, a Marina Cabral Pinto e o César Jesus. Sem vós este gabinete não tem graça. Aos meus amigos e colegas aqui do Departamento, que estão ou estiveram em Mestrado, Doutoramento ou Pós-Doutoramento, quero também prestar o meu agradecimento. Ao Carlos Miraldo, à Carina, à Célia, à Clara Sena, à Mafalda Costa, à Manuela Inácio, à Mariana Rebelo, à Martha Lima, ao Paulo Miranda, à Teresa Melo, ao Walid e ao Zeca. Fora do Departamento, mas na Universidade, aos meus amigos do Núcleo do Bolseiro. São eles: Raquel Santos, Raquel Simões, Bruno Castro, Ricardo Fernandes, Sérgio Lima e Vítor Neto. Ainda à Daniela e ao Rodrigo agradeço a amizade e preocupação. Todos os momentos são para recordar e a todos vós, muito obrigado.

Todos os funcionários do Departamento estiveram sempre disponíveis para me ajudar no que fosse necessário. São eles o Sr. Graça cuja ajuda no campo foi essencial, a D. Manuela por me ter feito lâminas delgadas, a Cristina Sequeira por ter realizado as análises de difracção de raios X que eram sempre para o dia anterior e a D. Graça pela ajuda que me deu com as cartas topográficas e que sempre se disponibilizou para ajudar.

## **agradecimentos (continuação)**

Na secretaria, a D. Dulce, a D. Paula, a D. Carla, a Estelina e o Sr. Julião nunca se fizeram rogados para satisfazerem os meus pedidos e a todos eles desejo agradecer sinceramente.

Ao Sr. António Morais do Laboratório do Vidro do Departamento de Química da Universidade de Aveiro tenho que dizer muito obrigado. A sua mestria a trabalhar o vidro fez com que as colunas para os ensaios laboratoriais ficassem perfeitas e melhor do que eu as tinha idealizado.

Fora da Universidade de Aveiro, foram também muitas as pessoas que ajudaram à concretização deste trabalho. Na ESTGA, ao Eng. Jacinto Estima por me ter facultado cartas topográficas que o Departamento de Geociências da Universidade não possuía. Na UTAD, a Professora Maria Elisa Preto por me ter ajudado com bibliografia de Vila Flor e a Professora Maria do Rosário por ter-se disponibilizado para me tirar qualquer dúvida sobre arsénio em águas subterrâneas. Ao técnico Tito João Azevedo por me ter realizado de forma perfeita as lâminas delgadas polidas para análise por microsonda electrónica. Na UAlg, ao Professor João Paulo Monteiro por me ter disponibilizado informação sobre Escusa. No INETI, devo agradecer ao Dr. Luís Martins, ao Dr. Acúrcio Parra, à Dra. Rita Silva, ao Sr. Rui Teixeira e ao Dr. José Feliciano por me terem recebido e fornecido toda a informação de que necessitava. Quero ainda agradecer à Eng<sup>a</sup>. Fernanda Guimarães, do Laboratório de Microsonda do INETI, pelo seu profissionalismo e paciência para estar comigo e analisar tudo o que lhe pedi. À Eng<sup>a</sup>. Maria Alexandrina, da Câmara Municipal de Serpa por me ter facultado os dados que lhe pedi. A todos a estes profissionais, gostaria de apresentar o meu agradecimento. Fora do contexto universitário/académico/profissional, há um conjunto de pessoas que me são especiais e às quais preciso agradecer de forma também especial. Aos amigos de Portugal, Pedro e Patrícia, Zé e Amparo, Paulo Machado, Paulo Moreira, Carla e Hélder Reis, Carlos e Ana Corujo, Pedro Menezes e aos amigos do Brasil Mendonça e Taíssa, Ana Paula, Denize, Joalice, Ana Cristina, Drica e Luiz, Mário e Bernardete e Cerqueira. Todos fazem parte da minha vida e todos ajudaram, de uma forma ou de outra, para que este trabalho fosse concluído. Acreditem no que vos digo. No Brasil há ainda uma pessoa especial a quem devo também muito. Cafuné, obrigado por tudo (sabes ao que me refiro). Às pessoas que me fizeram o favor de colher a água da chuva das zonas de estudo quero também agradecer. São elas a minha prima Rute Cristina (de Vila Flor), a Sra. Rita Ribeiro (de Baião), à Sra. Lucinda (de Castelo de Vide) e ao Sr. Marquilhas (do INETI de Beja). Sem a ajuda destas pessoas, uma coisa tão simples como colher água da chuva teria sido bem complicada.

Por último, mas não menos importante, devo um franco agradecimento à Universidade de Aveiro por me ter atribuído uma Bolsa de Doutoramento no meu primeiro ano desta jornada e também à Fundação para a Ciência e a Tecnologia por me ter permitido seguir o trabalho através da atribuição de uma Bolsa de Doutoramento nos quatro anos seguintes. Esta dissertação não é só minha, é também de todos vós.

## palavras-chave

Arsénio, interacção água/rocha, extracção química selectiva sequencial, ensaios de coluna, hidrocarbonetos

## resumo

Da totalidade da água existente na Terra, somente 1% diz respeito à água subterrânea, recurso finito e essencial para a sobrevivência do Homem. A composição química das águas subterrâneas é influenciada não só pela actividade humana, mas também pelas características químicas do substrato geológico. As rochas e os sedimentos funcionam como meio de transporte e armazém desse tipo de águas e a presença de certos minerais pode originar a contaminação natural das águas subterrâneas em elementos prejudiciais para o Homem. Um desses elementos é o arsénio. Uma vez que a concentração máxima admitida de arsénio para água consumo humano diminuiu dos anteriores  $50 \mu\text{g.l}^{-1}$  para os actuais  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ , a probabilidade de encontrar concentrações naturais em arsénio em águas subterrâneas acima desse limite aumentou.

Este trabalho visa estudar e compreender, através de ensaios laboratoriais, a interacção água/rocha em termos químicos e a mobilidade/comportamento do arsénio em seis zonas de Portugal Continental com contextos geológicos diferentes (Vila Flor – Formação Filito-Quartzítica, Baião – granitos, Cacia – sedimentos do Cretácico, Mamodeiro – sedimentos do Neogénico, Escusa – calcários dolomíticos e Beja - gabros). Para o efeito, nas zonas de estudo mencionadas foram colhidas amostras de rocha ou sedimento e de água subterrânea que foram analisadas para 36 e 76 elementos, respectivamente. A componente mineralógica e as fases suporte do As foram estudadas recorrendo à análise por difracção de raios X, microsonda electrónica e à aplicação da extracção química selectiva sequencial. A mobilização do As foi avaliada através da realização de ensaios de coluna e de agitação com hidrocarbonetos derivados do petróleo. No primeiro ensaio, a circulação de diferentes soluções com diferentes velocidades lineares no interior de colunas de vidro cheias de rocha moída, avaliou a presença de As associado a fases hidrossolúveis e biodisponíveis. No segundo, a agitação de rocha moída com água e hidrocarbonetos derivados do petróleo pretendeu avaliar o comportamento do As quando um aquífero apresenta uma contaminação com aquele tipo de hidrocarbonetos.

**keywords**

Arsenic, water/rock interaction, sequential selective chemical extraction, column experiments, hydrocarbons

**abstract**

Groundwater contributes with only 1% for all the existing water on Earth, and despite being essential to mankind it is a finite resource. The chemical composition of groundwater is influenced not only by human activity but by the chemistry of the geological substratum as well. Rocks and sediments transport and retain water and the presence of certain minerals can lead to groundwater contamination by natural means in some elements which are dangerous to humans. Arsenic is one of those elements. Once the maximum admissible concentration of arsenic in drinking water decreased from  $50 \mu\text{g.l}^{-1}$  to  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ , the probability of finding natural arsenic concentrations in groundwater above that limit increased.

This thesis aims to study and understand, using laboratory experiments, the chemistry of water/rock interaction and the mobility/behaviour of arsenic in six different areas of Portugal with different geological settings (Vila Flor – Formação Filito-Quartzítica, Baião – granites, Cacia – Cretaceous sediments, Mamodeiro – Neogene sediments, Escusa – dolomitic limestones and Beja - gabbros). Rock and groundwater samples were collected in the study areas and analysed for 36 and 76 analytes, respectively. The mineralogical component and the As bearing phases were studied using X-ray diffraction and electron microprobe analyses and by performing the sequential selective chemical extraction technique. The mobilisation of As was assessed through column experiments and agitation tests with oil-derived hydrocarbons. The first experiment, involving the circulation of different solutions with different linear velocities inside glass columns packed with crushed rock, assessed the presence of As linked to water-soluble and bio-available phases. The second test resorted to the agitation of crushed rock with water and oil-derived hydrocarbons pretending to evaluate the As behaviour when an aquifer is contaminated with that type of hydrocarbon.

# ÍNDICE

	Página
O júri	
Agradecimentos	
Palavras-chave/resumo	
Keywords/abstract	

---

INTRODUÇÃO	1
------------	---

---

CAPÍTULO 1 – ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E SOCIOECONÓMICO	7
1.1. Vila Flor	7
1.1.1. Enquadramento Geográfico	7
1.1.2. Enquadramento Social	8
1.1.3. Enquadramento Económico	11
1.2. Baião	12
1.2.1. Enquadramento Geográfico	12
1.2.2. Enquadramento Social	13
1.2.3. Enquadramento Económico	15
1.3. Aveiro – Cacia e Mamodeiro	16
1.3.1. Enquadramento Geográfico	16
1.3.2. Enquadramento Social	17
1.3.3. Enquadramento Económico	20
1.4. Escusa	21

	Página
1.4.1. Enquadramento Geográfico	21
1.4.2. Enquadramento Social	22
1.4.3. Enquadramento Económico	25
1.5. Beja	26
1.5.1. Enquadramento Geográfico	26
1.5.2. Enquadramento Social	27
1.5.3. Enquadramento Económico	33
<hr/>	
CAPÍTULO 2 – ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E FISIOGRAFIA	37
2.1. Vila Flor – Maciço Antigo Indiferenciado	40
2.1.1. Geologia	40
2.1.2. Hidrogeologia	43
2.1.3. Fisiografia	45
2.1.3.1. Bacia Hidrográfica	45
2.1.3.2. Dados Climáticos	46
2.2. Baião – Maciço Antigo Indiferenciado	48
2.2.1. Geologia	48
2.2.2. Hidrogeologia	51
2.2.3. Fisiografia	52
2.2.3.1. Bacia Hidrográfica	53
2.2.3.2. Dados Climáticos	53
2.3. Aveiro/Cacia – Sedimentos do Neogénico	55
2.3.1. Geologia	55

	Página
2.3.2. Hidrogeologia	59
2.3.3. Fisiografia	60
2.3.3.1. Bacia Hidrográfica	61
2.3.3.2. Dados Climáticos	61
2.4. Aveiro/Mamodeiro – Sedimentos do Cretácico	64
2.4.1. Geologia	64
2.4.2. Hidrogeologia	68
2.4.3. Fisiografia	70
2.5. Escusa – Calcários Dolomíticos	71
2.5.1. Geologia	71
2.5.2. Hidrogeologia	75
2.5.3. Fisiografia	77
2.5.3.1. Bacia Hidrográfica	78
2.5.3.2. Dados Climáticos	78
2.6. Beja – Gabros	81
2.6.1. Geologia	81
2.6.2. Hidrogeologia	86
2.6.3. Fisiografia	88
2.6.3.1. Bacia Hidrográfica	88
2.6.3.2. Dados Climáticos	89

	Página
3.1. Amostragem e Preparação Física	93
3.1.1. Amostras de Rocha, Quartzo e Sedimento	93
3.1.1.1. Preparação Física	95
3.1.2. Amostras de Água Subterrânea	95
3.1.3. Amostras de Água da Chuva	99
3.2. Técnicas de Análise e Ensaios Laboratoriais	99
3.2.1. Análise de Teores Totais das Amostras de Rocha, Sedimento e Quartzo por ICP-MS	99
3.2.2. Análise de Teores Totais das Amostras de Água Subterrânea por ICP-MS, Cromatografia Iónica e Espectrofotocolorimetria	100
3.2.3. Análise de Teores Totais das Amostras de Água da Chuva por ICP-MS	102
3.2.4. Difracção de Raios X	102
3.2.5. Microsonda Electrónica	103
3.2.6. Extracção Química Selectiva Sequencial	103
3.2.6.1. Extracção com água da chuva	106
3.2.6.2. Extracção com acetato de amónio	106
3.2.6.3. Extracção com cloridrato de hidroxilamina numa solução de ácido nítrico 0,026M, pH 2,0	107
3.2.6.4. Extracção com reagente de Tamm (pH 3,3) no escuro	107
3.2.6.5. Extracção com peróxido de hidrogénio a 30%	108
3.2.6.6. Extracção com reagente de Tamm a pH 3,3 sob radiação U. V.	109
3.2.6.7. Ataque ácido ao resíduo	109
3.2.7. Ensaios de Coluna	112



	Página
3.2.7.1. Construção das Colunas	113
3.2.7.2. Enchimento das Colunas	114
3.2.7.3. Parâmetros Hidráulicos	116
3.2.7.4. Amostragem e Análises Químicas	119
3.2.8. Ensaios de Agitação com Hidrocarbonetos Derivados do Petróleo	122
3.2.8.1. Cálculo do Teor em Matéria Orgânica Total nas Amostras de Rocha, Solo e Sedimento	125
3.2.8.2. Construção das Amostras para os Ensaios de Agitação com Hidrocarbonetos	125
3.2.8.3. Metodologia e Análises Químicas	126
<hr/>	
CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS MEIOS AMOSTRAIS	129
4.1. Vila Flor	133
4.1.1. Amostras de Rocha	133
4.1.1.1. Análise Estatística Univariada	135
4.1.1.2. Análise Estatística Bivariada	140
4.1.2. Amostras de Água Subterrânea	146
4.1.2.1. Análise Estatística Univariada	149
4.1.2.2. Análise Estatística Bivariada	153
4.1.2.3. Especificação do Arsénio	156
4.1.3. Amostras de Água da Chuva	158
Síntese Interpretativa	158
4.2. Baião	159

	Página
4.2.1. Amostras de Rocha e de Filões de Quartzo	159
4.2.1.1. Análise Estatística Univariada	161
4.2.1.2. Análise Estatística Bivariada	166
4.2.2. Amostras de Água Subterrânea	171
4.2.2.1. Análise Estatística Univariada	174
4.2.2.2. Análise Estatística Bivariada	178
4.2.2.3. Especiação do Arsénio	180
4.2.3. Amostras de Água da Chuva	183
Síntese Interpretativa	183
4.3. Cacia	184
4.3.1. Amostras de Sedimento	184
4.3.1.1. Análise Estatística Univariada	188
4.3.1.2. Análise Estatística Bivariada	192
4.3.2. Amostras de Água Subterrânea	199
4.3.2.1. Análise Estatística Univariada	201
4.3.2.2. Análise Estatística Bivariada	205
4.3.3. Amostras de Água da Chuva	207
Síntese Interpretativa	208
4.4. Mamodeiro	208
4.4.1. Amostras de Sedimento	208
4.4.1.1. Análise Estatística Univariada	209
4.4.1.2. Análise Estatística Bivariada	214

	Página
4.4.2. Amostras de Água Subterrânea	218
4.4.2.1. Análise Estatística Univariada	220
4.4.2.2. Análise Estatística Bivariada	224
4.4.3. Amostras de Água da Chuva	227
Síntese Interpretativa	227
4.5. Escusa	227
4.5.1. Amostras de Rocha	227
4.5.1.1. Análise Estatística Univariada	229
4.5.1.2. Análise Estatística Bivariada	233
4.5.2. Amostras de Água Subterrânea	237
4.5.2.1. Análise Estatística Univariada	239
4.5.2.2. Análise Estatística Bivariada	242
4.5.3. Amostras de Água da Chuva	244
Síntese Interpretativa	245
4.6. Beja	246
4.6.1. Amostras de Rocha	246
4.6.1.1. Análise Estatística Univariada	247
4.6.1.2. Análise Estatística Bivariada	251
4.6.2. Amostras de Água Subterrânea	256
4.6.2.1. Análise Estatística Univariada	259
4.6.2.2. Análise Estatística Bivariada	263
4.6.3. Amostras de Água da Chuva	265

	Página
Síntese Interpretativa	265
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E IDENTIFICAÇÃO DAS FASES SUPORTE</b>	<b>267</b>
5.1. Vila Flor	268
5.1.1. Difracção de Raios X	268
5.1.2. Microsonda Electrónica	270
5.1.3. Extracção Química Selectiva Sequencial	274
Síntese Interpretativa	292
5.2. Baião	298
5.2.1. Difracção de Raios X	298
5.2.2. Microsonda Electrónica	299
5.2.3. Extracção Química Selectiva Sequencial	302
Síntese Interpretativa	314
5.3. Aveiro - Cacia	320
5.3.1. Difracção de Raios X	320
5.3.2. Microsonda Electrónica	321
5.3.3. Extracção Química Selectiva Sequencial	323
Síntese Interpretativa	332
5.4. Aveiro - Mamodeiro	336
5.4.1. Difracção de Raios X	336
5.4.2. Microsonda Electrónica	337
5.4.3. Extracção Química Selectiva Sequencial	338

	Página
Síntese Interpretativa	347
5.5. Escusa	351
5.5.1. Difraccção de Raios X	351
5.5.2. Microsonda Electrónica	352
5.5.3. Extracção Química Selectiva Sequencial	353
Síntese Interpretativa	366
5.6. Beja	371
5.6.1. Difraccção de Raios X	371
5.6.2. Microsonda Electrónica	373
5.6.3. Extracção Química Selectiva Sequencial	377
Síntese Interpretativa	389
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 6 – ESTUDOS LABORATORIAIS PARA AVALIAÇÃO DA MOBILIZAÇÃO DO ARSÉNIO</b>	<b>395</b>
6.1. Ensaios de Coluna	395
6.1.1. Vila Flor – Amostra VF 7	395
6.1.1.1. Circulação com água desmineralizada	395
6.1.1.2. Circulação com EDTA 0,05M com pH = 7,0	399
6.1.2. Vila Flor – Amostra VF 10	404
6.1.2.1. Circulação com água desmineralizada	404
6.1.2.2. Circulação com EDTA 0,05M com pH = 7,0	408
Síntese Interpretativa	412
6.2. Ensaios de Agitação com Hidrocarbonetos	414

	Página
Síntese Interpretativa	420
<hr/>	
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	423
<hr/>	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
<hr/>	

ANEXO I – DADOS CLIMÁTICOS

ANEXO II – LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

ANEXO III – BASE DE DADOS DAS AMOSTRAS DE ROCHA, SOLO, SEDIMENTO E FILÕES DE QUARTZO

ANEXO IV – BASE DE DADOS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

ANEXO V – BASE DE DADOS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DA CHUVA

# LISTA DE FIGURAS

	Página
INTRODUÇÃO	1
Cartografia dos teores de As em solos e em sedimentos de corrente.	3
Extractos das notícias publicadas nos jornais “O Primeiro de Janeiro” e “Jornal de Notícias”.	4
Extractos das notícias publicadas no jornal “Público”.	5
<hr/>	
CAPÍTULO 1 – ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E SOCIOECONÓMICO	7
Figura 1.1 – Localização geográfica da área de estudo em Vila Flor.	8
Figura 1.2 – Localização geográfica da área de estudo em Baião.	12
Figura 1.3 – Localização geográfica da área de estudo em Aveiro.	17
Figura 1.4 – Localização geográfica da área de estudo de Escusa.	21
Figura 1.5 – Número de habitantes segundo grupos etários e sexo para os concelhos de Castelo de Vide e Marão.	23
Figura 1.6 – Localização geográfica da área de estudo de Beja.	27
Figura 1.7 – Principais indicadores demográficos para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa. Área dos concelhos, número de habitantes e densidade populacional, taxa de crescimento e índice de envelhecimento.	28
Figura 1.8 – Número total de residentes segundo grupos etários para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa.	29
Figura 1.9 – Número total de residentes segundo grupos etários e sexo para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa.	30
Figura 1.10 – Percentagem de residentes abastecidos pela rede pública e volumes totais de água captada e sua origem para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa.	31
Figura 1.11 – Percentagem de residentes servidos com sistemas de drenagem e tratamento de águas residuais para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa.	32

	Página
Figura 1.12 – Volumes e origem de efluentes produzidos e tratados para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa.	33
<hr/>	
CAPÍTULO 2 – ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E FISIOGRAFIA	37
Figura 2.1 – Unidades hidrogeológicas e localização dos sistemas aquíferos estudados.	37
Figura 2.2 – Esboço geológico do Maciço Antigo Indiferenciado a Norte de Vila Flor.	41
Figura 2.3 – Esboço geológico do Maciço Antigo Indiferenciado na zona de Baião.	49
Figura 2.4 - Esboço geológico da envolvente ao Neogénico de Aveiro na zona de Cacia.	57
Figura 2.5 – Esboço geológico da envolvente aos arenitos de Mamodeiro.	65
Figura 2.6 – Esboço geológico da envolvente aos Calcários Dolomíticos de Escusa com os limites do sistema aquífero.	73
Figura 2.7 – Secção esquemática mostrando as direcções predominantes do fluxo de água subterrânea nos Calcários Dolomíticos de Escusa.	76
Figura 2.8 – Esboço geológico da envolvente aos gabros de Beja.	82
<hr/>	
CAPÍTULO 3 – MÉTODOS DE AMOSTRAGEM, TÉCNICAS DE ANÁLISE E ENSAIOS LABORATORIAIS	93
Figura 3.1 – Esquema da metodologia adoptada na preparação física das amostras de rocha, quartzo e sedimento.	96
Figura 3.2 – Esquema da metodologia adoptada para a colheita de amostras de água subterrânea.	98
Figura 3.3 – Esquema do modo operacional da extracção química selectiva sequencial.	110
Figura 3.4 – Exemplar das colunas de vidro para realização dos respectivos ensaios.	113
Figura 3.5 – Coluna de vidro com o material já acondicionado e pronto para a realização do ensaio.	116



	Página
Figura 3.6 – Dispositivo do ensaio de colunas durante o cálculo experimental da porosidade eficaz.	118
Figura 3.7 – Esquema do comportamento físico dos LNAPL's num aquífero.	123
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS MEIOS AMOSTRAIS</b>	<b>129</b>
Figura 4.1 – Reprodutibilidade de amostragem para as amostras de rocha e sedimento.	130
Figura 4.2 – Reprodutibilidade analítica para as amostras de rocha e sedimento.	131
Figura 4.3 – Reprodutibilidade analítica para as amostras de água subterrânea.	132
Figura 4.4 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de rocha em Vila Flor.	134
Figura 4.5 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de água subterrânea em Vila Flor.	147
Figura 4.6 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Vila Flor.	149
Figura 4.7 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de rocha e filões de quartzo em Baião.	160
Figura 4.8 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de água subterrânea em Baião.	172
Figura 4.9 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Baião.	174
Figura 4.10 – Diagramas profundidade vs. teor em As para as amostras de sedimento C 1 e C 2.	184
Figura 4.11 – Diagramas profundidade vs. teor em As para as amostras de sedimento C 3 a C 12.	185
Figura 4.12 – Diagramas profundidade vs. teor em As para as amostras de sedimento C 13 a C 19.	186
Figura 4.13 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de solo de Cacia.	187
Figura 4.14 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Cacia.	200

	Página
Figura 4.15 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de sedimento de Mamodeiro.	209
Figura 4.16 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Mamodeiro.	220
Figura 4.17 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de rocha de Escusa.	228
Figura 4.18 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Escusa.	238
Figura 4.19 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de rocha de Beja.	246
Figura 4.20 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de água subterrânea em Beja.	257
Figura 4.21 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Beja.	259
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E IDENTIFICAÇÃO DAS FASES SUPORTE</b>	<b>267</b>
Figura 5.1 – Pormenor da amostra VF 7 observada ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	271
Figura 5.2 – Pormenor da amostra VF 1 observada ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	271
Figura 5.3 – Pormenores da amostra VF 10 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	272
Figura 5.4 – Pormenor da amostra VF 7 observada ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	274
Figura 5.5 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra VF 1.	275
Figura 5.6 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra VF 1.	276
Figura 5.7 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra VF 1.	276
Figura 5.8 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra VF 1.	277

	Página
Figura 5.9 – Curvas cinéticas cumulativas do As para as amostras VF 7 e VF 7R.	279
Figura 5.10 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras VF 7 e VF 7R.	279
Figura 5.11 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras VF 7 e VF 7R.	280
Figura 5.12 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra VF 7.	280
Figura 5.13 – Curvas cinéticas cumulativas do As para as amostras VF 10 e VF 10R.	282
Figura 5.14 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras VF 10 e VF 10R.	283
Figura 5.15 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras VF 10 e VF 10R.	283
Figura 5.16 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra VF 10.	284
Figura 5.17 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra VF 11.	286
Figura 5.18 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra VF 11.	286
Figura 5.19 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra VF 11.	287
Figura 5.20 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra VF 11.	287
Figura 5.21 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra VF 13.	290
Figura 5.22 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra VF 13.	290
Figura 5.23 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra VF 13.	291
Figura 5.24 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra VF 13.	291
Figura 5.25 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Vila Flor.	293
Figura 5.26 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Vila Flor.	295
Figura 5.27 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Vila Flor.	296
Figura 5.28 – Pormenores da amostra B 5 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	300
Figura 5.29 – Pormenores da amostra B 17 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	301

	Página
Figura 5.30 – Pormenores das amostras B 20 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	301
Figura 5.31 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra B 5.	303
Figura 5.32 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra B 5.	304
Figura 5.33 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra B 5.	304
Figura 5.34 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra B 5.	305
Figura 5.35 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra B 17.	307
Figura 5.36 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra B 17.	308
Figura 5.37 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra B 17.	308
Figura 5.38 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra B 17.	309
Figura 5.39 – Curvas cinéticas cumulativas do As para as amostras B 20 e B 20R.	311
Figura 5.40 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras B 20 e B 20R.	311
Figura 5.41 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras B 20 e B 20R.	312
Figura 5.42 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra B 20.	312
Figura 5.43 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Baião.	315
Figura 5.44 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Baião.	317
Figura 5.45 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Baião.	319
Figura 5.46 – Pormenores das amostras C 1.1 e C 17.1 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	322
Figura 5.47 – Pormenor da amostra C 1.1 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	322
Figura 5.48 – Pormenor da amostra C 17.1 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com o respectivo resumo da análise por microsonda electrónica.	323

	Página
Figura 5.49 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra C 1.1.	324
Figura 5.50 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra C 1.1.	325
Figura 5.51 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra C 1.1.	325
Figura 5.52 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra C 1.1.	326
Figura 5.53 – Curvas cinéticas cumulativas do As para as amostras C 17.1 e C 17.1R.	329
Figura 5.54 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras C 17.1 e C 17.1R.	329
Figura 5.55 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras C 17.1 e C 17.1R.	330
Figura 5.56 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra C 17.1.	330
Figura 5.57 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Cacia.	332
Figura 5.58 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Cacia.	333
Figura 5.59 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Cacia.	335
Figura 5.60 – Pormenores das amostras M 6 e M 10 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	337
Figura 5.61 – Imagem de electrões retrodifundidos da ilmenite representada na figura 5.60b.	338
Figura 5.62 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra M 6.	340
Figura 5.63 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra M 6.	340
Figura 5.64 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra M 6.	341
Figura 5.65 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra M 6.	341
Figura 5.66 – Curvas cinética cumulativas do As para as amostras M 10 e M 10R.	343
Figura 5.67 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras M 10 e M 10R.	344
Figura 5.68 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras M 10 e M10R.	344

	Página
Figura 5.69 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra M 10.	345
Figura 5.70 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Mamodeiro.	347
Figura 5.71 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Mamodeiro.	349
Figura 5.72 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Mamodeiro.	350
Figura 5.73 – Pormenor da amostra E 1 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	352
Figura 5.74 – Pormenores da amostra E 1 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	353
Figura 5.75 – Curvas cinéticas cumulativas do As para as amostras E 1 e E 1R.	355
Figura 5.76 – Curvas cinéticas cumulativas do Ca para as amostras E 1 e E 1R.	356
Figura 5.77 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras E 1 e E 1R.	356
Figura 5.78 – Curvas cinéticas cumulativas do Mg para as amostras E 1 e E 1R.	357
Figura 5.79 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras E 1 e E 1R.	357
Figura 5.80 – Percentagens de extracção de As, Ca, Fe, Mg e Mn para a amostra E 1.	358
Figura 5.81 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra E 7.	361
Figura 5.82 – Curva cinética cumulativa do Ca para a amostra E 7.	361
Figura 5.83 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra E 7.	362
Figura 5.84 – Curva cinética cumulativa do Mg para a amostra E 7.	362
Figura 5.85 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra E 7.	363
Figura 5.86 – Percentagens de extracção de As, Ca, Fe, Mg e Mn para a amostra E 7.	363
Figura 5.87 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Escusa.	366
Figura 5.88 – Percentagens de extracção de Ca para as amostras de Escusa.	367

	Página
Figura 5.89 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Escusa.	368
Figura 5.90 – Percentagens de extracção de Mg para as amostras de Escusa.	369
Figura 5.91 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Escusa.	370
Figura 5.92 – Pormenor da amostra Bj 17 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicois paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	374
Figura 5.93 – Pormenor da amostra Bj 17 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicois paralelos) e imagem de electrões retrodifundidos com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	375
Figura 5.94 – Pormenor da amostra Bj 17 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicois paralelos) e imagens de electrões retrodifundidos com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica.	376
Figura 5.95 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra Bj 17.	378
Figura 5.96 – Curva cinética cumulativa do Ca para a amostra Bj 17.	379
Figura 5.97 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra Bj 17.	379
Figura 5.98 – Curva cinética cumulativa do Mg para a amostra Bj 17.	380
Figura 5.99 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra Bj 17.	380
Figura 5.100 – Percentagens de extracção de As, Ca, Fe, Mg e Mn para a amostra Bj 17.	381
Figura 5.101 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra Bj 19.	384
Figura 5.102 – Curva cinética cumulativa do Ca para a amostra Bj 19.	384
Figura 5.103 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra Bj 19.	385
Figura 5.104 – Curva cinética cumulativa do Mg para a amostra Bj 19.	385
Figura 5.105 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra Bj 19.	386
Figura 5.106 – Percentagens de extracção de As, Ca, Fe, Mg e Mn para a amostra Bj 19.	386

	Página
Figura 5.107 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Beja.	389
Figura 5.108 – Percentagens de extracção de Ca para as amostras de Beja.	390
Figura 5.109 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Beja.	391
Figura 5.110 – Percentagens de extracção de Mg para as amostras de Beja.	393
Figura 5.111 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Beja.	394
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 6 – ESTUDOS LABORATORIAIS PARA AVALIAÇÃO DA MOBILIZAÇÃO DO ARSÉNIO</b>	<b>395</b>
Figura 6.1 – Evolução das concentrações de As para as duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de água desmineralizada.	396
Figura 6.2 – Curvas cinéticas cumulativas de As relativas às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de água desmineralizada.	396
Figura 6.3 – Evolução dos valores de pH e condutividade relativa às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de água desmineralizada.	397
Figura 6.4 – Evolução das concentrações de As, Fe e Mn para as duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de EDTA.	400
Figura 6.5 – Curvas cinéticas cumulativas de As, Fe e Mn relativas às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de EDTA.	400
Figura 6.6 – Evolução dos valores de pH e condutividade relativa às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de EDTA.	401
Figura 6.7 – Evolução das concentrações de As, Fe e Mn para as duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de água desmineralizada.	405
Figura 6.8 – Curvas cinéticas cumulativas de As e Fe relativas às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de água desmineralizada.	405



	Página
Figura 6.9 – Evolução dos valores de pH e condutividade relativa às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de água desmineralizada.	406
Figura 6.10 – Evolução das concentrações de As, Fe e Mn para as duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de EDTA.	408
Figura 6.11 – Curvas cinéticas cumulativas de As, Fe e Mn relativas às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de EDTA.	409
Figura 6.12 – Evolução dos valores de pH e condutividade relativa às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de EDTA.	409
Figura 6.13 – Comparação dos teores de As, Fe, Mn e $\text{HCO}_3^-$ nas amostras B 5, C 1.1, M 6, E 1 e Bj 17 após o ensaio de agitação com 5 e 10% v/v de hidrocarbonetos.	416
Figura 6.14 – Valores de pH nas amostras B 5, C 1.1, M 6, E 1 e Bj 17 após o ensaio de agitação com 5 e 10% v/v de hidrocarbonetos.	417
Figura 6.15 – Gráficos As/Fe, As/Mn, As/ $\text{HCO}_3^-$ e As/pH referentes às soluções derivadas do ensaio de agitação com uma concentração de hidrocarbonetos de 5% v/v.	418
Figura 6.16 – Gráficos Fe/ $\text{HCO}_3^-$ , Mn/ $\text{HCO}_3^-$ , Fe/pH e Mn/pH referentes às soluções derivadas do ensaio de agitação com uma concentração de hidrocarbonetos de 5% v/v.	419

---

# LISTA DE QUADROS

	Página
CAPÍTULO 1 – ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E SOCIOECONÓMICO	7
Quadro 1.1 – Principais indicadores demográficos para o concelho de Vila Flor.	9
Quadro 1.2 – Número de habitantes segundo os diferentes grupos etários e sexo para o concelho de Vila Flor.	9
Quadro 1.3 – Dados relativos ao abastecimento e tratamento de água para o concelho de Vila Flor.	10
Quadro 1.4 – Dados de 2002 relativos ao consumo de água e drenagem e tratamento de águas residuais para o concelho de Vila Flor.	10
Quadro 1.5 – Principais indicadores demográficos para o concelho de Baião.	13
Quadro 1.6 – Número de habitantes segundo os diferentes grupos etários e sexo para o concelho de Baião.	14
Quadro 1.7 – Dados relativos ao abastecimento e tratamento de água para o concelho de Baião.	14
Quadro 1.8 – Dados relativos ao consumo de água e drenagem e tratamento de águas residuais para o concelho de Baião	15
Quadro 1.9 – Principais indicadores demográficos para o concelho de Aveiro.	18
Quadro 1.10 – Número de habitantes segundo grupos etários e sexo para o concelho de Aveiro.	18
Quadro 1.11 – Dados relativos ao abastecimento e tratamento de água para o concelho de Aveiro.	19
Quadro 1.12 – Dados relativos ao consumo de água e drenagem e tratamento de águas residuais para o concelho de Aveiro.	20
Quadro 1.13 – Principais indicadores demográficos para o concelho de Castelo de Vide.	22
Quadro 1.14 – Principais indicadores demográficos para o concelho de Marvão.	23
Quadro 1.15 – Dados relativos ao consumo de água para os concelhos de Castelo de Vide e Marvão.	24

	Página
Quadro 1.16 – Dados relativos à drenagem e tratamento de águas residuais para os concelhos de Castelo de Vide e Marvão.	25
<hr/>	
CAPÍTULO 2 – ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E FISIOGRAFIA	37
Quadro 2.1 – Resumo dos parâmetros hidráulicos do Maciço Antigo Indiferenciado em Mirandela.	45
Quadro 2.2 – Valores de precipitação (em mm) para a estação meteorológica de Vila Real.	46
Quadro 2.3 – Valores de temperatura (em °C) para a estação meteorológica de Vila Real.	47
Quadro 2.4 – Resumo dos parâmetros hidráulicos do Maciço Antigo Indiferenciado em Baião.	52
Quadro 2.5 – Resumo dos parâmetros hidráulicos do Neogénico de Aveiro.	60
Quadro 2.6 – Valores de precipitação média anual (em mm) para as estações meteorológicas de Aveiro, Albergaria-a-Velha e Oliveira do Bairro.	62
Quadro 2.7 – Valores de temperatura média do ar (em °C) para a estação meteorológica de Aveiro.	63
Quadro 2.8 – Resumo dos parâmetros hidráulicos para a formação do Cretácico de Aveiro.	70
Quadro 2.9 – Balanço hídrico para os Calcários Dolomíticos de Escusa.	77
Quadro 2.10 – Valores de precipitação (em mm) para a estação meteorológica de Portalegre.	79
Quadro 2.11 – Valores de temperatura (em °C) para a estação meteorológica de Portalegre.	80
Quadro 2.12 – Resumo dos parâmetros hidráulicos e balanço hídrico para os Gabros de Beja.	88
Quadro 2.13 – Valores de precipitação (em mm) para a estação meteorológica de Beja.	90
Quadro 2.14 – Valores de temperatura (em °C) para a estação meteorológica de Beja.	91

	Página
<b>CAPÍTULO 3 – MÉTODOS DE AMOSTRAGEM, TÉCNICAS DE ANÁLISE E ENSAIOS LABORATORIAIS</b>	<b>93</b>
Quadro 3.1 – Limites de detecção inferior e superior para os elementos analisados por ICP-MS nas amostras de rocha, sedimento e quartzo.	99
Quadro 3.2 – Limites de detecção inferiores para os elementos/iões analisados por ICP-MS e cromatografia iónica nas amostras de água subterrânea	101
Quadro 3.3 – Características das colunas para os respectivos ensaios.	113
Quadro 3.4 – Pesos e percentagens parciais e totais das diferentes classes granulométricas na construção das amostras para enchimento das colunas.	115
Quadro 3.5 – Valores dos diâmetros internos dos tubos de bombagem, caudais e velocidades médias específicas do eluente.	117
Quadro 3.6 – Valores da velocidade linear média e porosidade eficaz média determinados experimentalmente.	119
Quadro 3.7 – Metodologia de amostragem para os ensaios de coluna.	121
Quadro 3.8 – Parâmetros para a elaboração das amostras submetidas ao ensaio de agitação com hidrocarbonetos.	126
Quadro 3.9 – Razão volumétrica gasolina/água da chuva e respectivos volumes utilizados no ensaio de agitação com hidrocarbonetos derivados do petróleo.	127
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS MEIOS AMOSTRAIS</b>	<b>129</b>
Quadro 4.1 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de rocha em Vila Flor.	133
Quadro 4.2 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Vila Flor e teores médios propostos na bibliografia para xistos.	135
Quadro 4.3 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Vila Flor.	138

	Página
Quadro 4.4 – Coeficientes de correlação de Pearson e Spearman para as amostras de rocha de Vila Flor.	141
Quadro 4.5 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de água subterrânea de Vila Flor	146
Quadro 4.6 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Vila Flor.	148
Quadro 4.7 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Vila Flor.	149
Quadro 4.8 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Vila Flor.	151
Quadro 4.9 – Coeficientes de correlação de Pearson e Spearman para as amostras de água subterrânea de Vila Flor.	154
Quadro 4.10 – Especiação e abundância de arsénio nas amostras de água subterrânea da zona de estudo de Vila Flor.	156
Quadro 4.11 – Índices de saturação das possíveis fases sólidas presentes em solução nas amostras de água subterrânea da zona de estudo de Vila Flor.	157
Quadro 4.12 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de rocha e de filões de quartzo em Baião.	160
Quadro 4.13 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Baião e teores médios propostos na bibliografia para granitos.	161
Quadro 4.14 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Baião.	164
Quadro 4.15 – Coeficientes de correlação de Pearson e Spearman para as amostras de rocha de Baião.	167
Quadro 4.16 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de água subterrânea de Baião.	171
Quadro 4.17 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Baião.	173
Quadro 4.18 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Baião.	174

	Página
Quadro 4.19 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Baião.	176
Quadro 4.20 – Coeficientes de correlação de Pearson e Spearman para as amostras de água subterrânea de Baião.	179
Quadro 4.21 – Especiação e abundância de arsénio nas amostras de água subterrânea B AG 1 a B AG 5 da zona de estudo de Baião.	181
Quadro 4.22 – Especiação e abundância de arsénio nas amostras de água subterrânea B AG 6 a B AG 10 da zona de estudo de Baião.	181
Quadro 4.23 – Índices de saturação das possíveis fases sólidas em solução nas amostras de água subterrânea B AG 1 a B AG 5 da zona de estudo de Baião.	182
Quadro 4.24 – Índices de saturação das possíveis fases sólidas presentes em solução nas amostras de água subterrânea B AG 6 a B AG 10 da zona de estudo de Baião.	182
Quadro 4.25 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 para variável As para as amostras de solo em Cacia.	187
Quadro 4.26 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de solo de Cacia e estimativa da mediana proposta na bibliografia para solos mundiais.	188
Quadro 4.27 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de solo de Cacia.	191
Quadro 4.28 – Coeficientes de correlação de Spearman e Pearson para as amostras de solo de Cacia.	193
Quadro 4.29 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Cacia.	200
Quadro 4.30 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Cacia.	201
Quadro 4.31 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Cacia.	203
Quadro 4.32 – Coeficientes de correlação de Spearman e Pearson para as amostras de água subterrânea de Cacia.	206

	Página
Quadro 4.33 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de sedimento em Mamodeiro.	208
Quadro 4.34 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de sedimento de Mamodeiro e teores médios propostos na bibliografia para arenitos.	210
Quadro 4.35 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de sedimento de Mamodeiro.	212
Quadro 4.36 – Coeficientes de correlação de Spearman e Pearson para as amostras sedimento de Mamodeiro.	215
Quadro 4.37 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Mamodeiro.	219
Quadro 4.38 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Mamodeiro.	220
Quadro 4.39 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Mamodeiro	222
Quadro 4.40 – Coeficientes de correlação de Spearman e Pearson para as amostras água subterrânea de Mamodeiro.	225
Quadro 4.41 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de rocha em Escusa.	228
Quadro 4.42 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Escusa e teores médios propostos na bibliografia para calcários.	229
Quadro 4.43 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Escusa.	231
Quadro 4.44 – Coeficientes de correlação de Spearman e Pearson para as amostras de rocha de Escusa.	234
Quadro 4.45 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Escusa.	238
Quadro 4.46 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Escusa.	239

	Página
Quadro 4.47 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Escusa.	240
Quadro 4.48 – Coeficientes de correlação de Spearman e Pearson para as amostras de água subterrânea de Escusa.	243
Quadro 4.49 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de rocha em Beja.	247
Quadro 4.50 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Beja e teores médios propostos na bibliografia para gabros.	247
Quadro 4.51 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Beja.	249
Quadro 4.52 – Coeficientes de correlação de Spearman e Pearson para as amostras de rocha de Beja.	252
Quadro 4.53 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de água subterrânea em Beja.	257
Quadro 4.54 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Beja.	258
Quadro 4.55 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Beja.	259
Quadro 4.56 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Beja.	261
Quadro 4.57 – Coeficientes de correlação de Spearman e Pearson para as amostras de água subterrânea de Beja.	264
<hr/>	
CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E IDENTIFICAÇÃO DAS FASES SUPORTE	267
Quadro 5.1 – Minerais identificados por difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de rocha de Vila Flor.	270



	Página
Quadro 5.2 – Teores médios de As, Fe e Mn e respectivo RSD% para as amostras de rocha de Vila Flor submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.	274
Quadro 5.3 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra VF 1.	277
Quadro 5.4 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras VF 7 / VF 7R.	281
Quadro 5.5 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras VF 10 / VF 10R.	284
Quadro 5.6 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra VF 11.	288
Quadro 5.7 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra VF 13.	292
Quadro 5.8 – Minerais identificados pela difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de rocha de Baião.	299
Quadro 5.9 – Teores médios de As, Fe e Mn e respectivo RSD% para as amostras de Baião submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.	302
Quadro 5.10 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra B 5.	305
Quadro 5.11 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra B 17.	309
Quadro 5.12 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras B 20 e B 20R.	313
Quadro 5.13 – Minerais identificados pela difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de solo de Cacia.	321
Quadro 5.14 – Teores médios de As, Fe e Mn e respectivo RSD% para as amostras de Cacia submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.	323

	Página
Quadro 5.15 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra C 1.1.	326
Quadro 5.16 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras C 17.1 e C 17.1R.	331
Quadro 5.17 – Minerais identificados pela difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de sedimento de Mamodeiro.	337
Quadro 5.18 – Teores médios de As, Fe e Mn e respectivo RSD% para as amostras de Mamodeiro submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.	338
Quadro 5.19 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra M 6.	342
Quadro 5.20 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras M 10 e M 10R.	345
Quadro 5.21 – Minerais identificados pela difracção raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de rocha de Escusa.	351
Quadro 5.22 – Teores médios de As, Ca, Fe, Mg e Mn e respectivo RSD% para as amostras de Escusa submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.	354
Quadro 5.23 – Teores de As, Ca, Fe, Mg e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras E 1 e E 1R.	358
Quadro 5.24 – Teores de As, Ca, Fe, Mg e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras E 7.	364
Quadro 5.25 – Minerais identificados pela difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de rocha de Beja.	372
Quadro 5.26 – Teores médios de As, Ca, Fe, Mg e Mn e respectivo RSD% para as amostras de Escusa submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.	377
Quadro 5.27 – Teores de As, Ca, Fe, Mg e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras Bj 17 e Bj 17R.	381
Quadro 5.28 – Teores de As, Ca, Fe, Mg e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras Bj 19.	387

---

	Página
CAPÍTULO 6 – ESTUDOS LABORATORIAIS PARA AVALIAÇÃO DA MOBILIZAÇÃO DO ARSÊNIO	395
Quadro 6.1 – Teores de matéria orgânica e de As, Fe e Mn da amostra MO HC.	415
Quadro 6.2 – Teores em As, Fe, Mn e $\text{HCO}_3^-$ em solução e valores de pH após realização do ensaio de agitação com hidrocarbonetos.	415

---

## Introdução

A maioria da água existente na Terra encontra-se nos oceanos (quase 96%) e a restante sob a forma de gelo (3%), água subterrânea (1%), cursos de água (0,01%) e na atmosfera (0,001%) (Drever, 1997). A quantidade e qualidade da água doce são pontos vitais para a vida, tornando o Homem ainda mais dependente de fontes superficiais e/ou subterrâneas de água doce para a sua subsistência. A dessalinização da água dos mares e oceanos é um processo possível mas ainda dispendioso, para além de que uma grande parte da população mundial vive longe do mar. Este último ponto aplica-se também aos cursos de água doce existentes. Além do mais, desde a revolução industrial que esses cursos de água têm sido o meio de transporte, para o mar, de resíduos e efluentes poluidores produzidos pelo Homem, provocando a contaminação desse tipo de águas.

A existência desses problemas associados aos cursos de água faz com que a água subterrânea tenha, em muitos locais do planeta, um papel preponderante e decisivo no abastecimento de água potável a milhões de pessoas. Como é sabido, pode haver, e há, contaminação da água subterrânea, mas a poluição torna-se mais difícil devido à localização privilegiada desse tipo de água. A actividade humana tem sido a grande responsável pela contaminação das águas subterrâneas; de facto, a descarga de efluentes tóxicos por parte da indústria, da agricultura, dos grandes centros urbanos e a contaminação proveniente de antigas áreas mineiras abandonadas e aterros sanitários, entre outros, são factores que em muito têm contribuído para casos mais ou menos graves e bem documentados de contaminação de água subterrânea potável. Como foi anteriormente mencionado, a contaminação das águas subterrâneas é dificultada pela sua localização, mas este factor funciona também para o lado negativo. Uma vez poluídas torna-se extremamente difícil, e por vezes impossível, recuperar, tratar e tornar novamente potáveis as águas subterrâneas contaminadas.

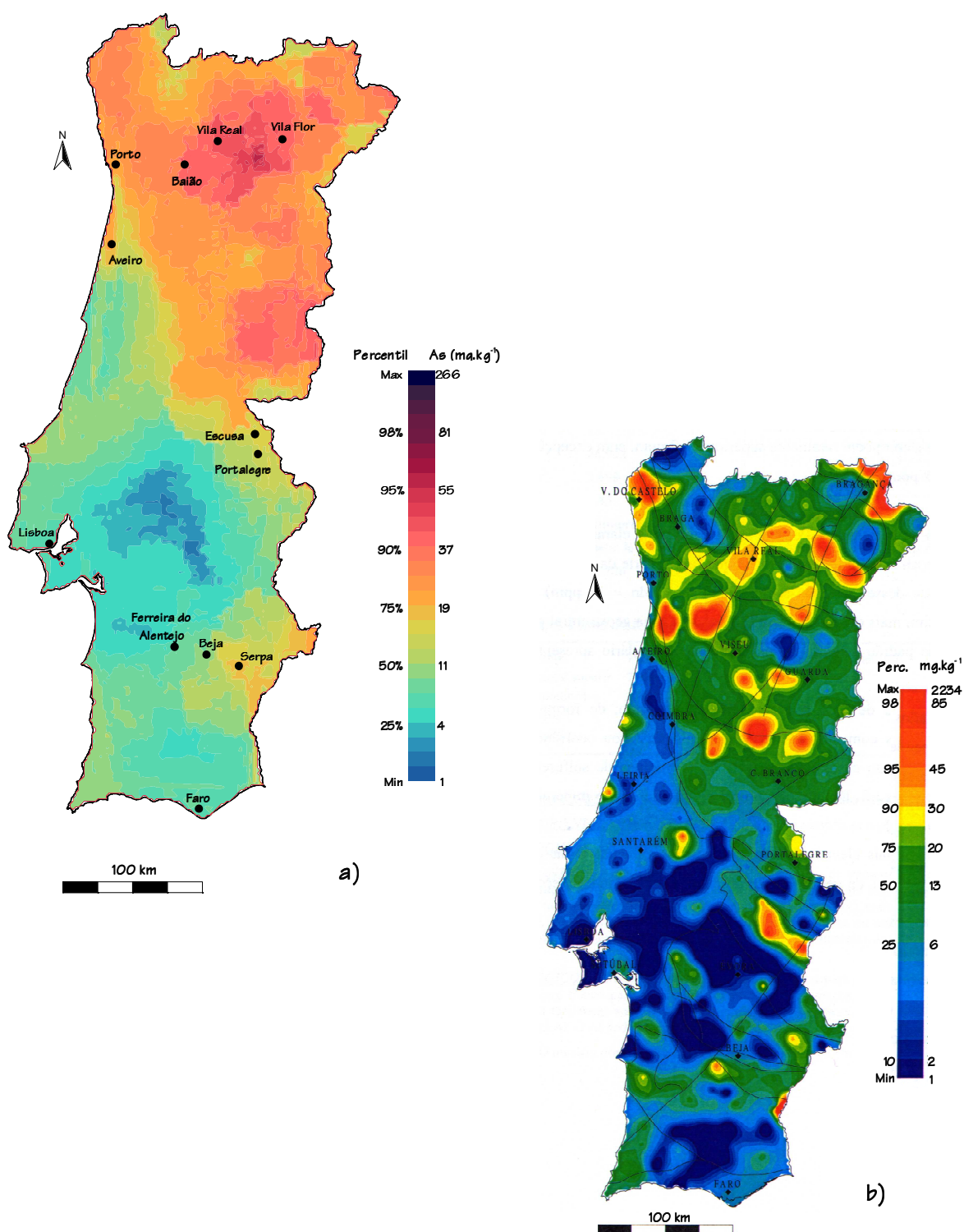
Independentemente da acção do Homem, por vezes a água subterrânea encontra-se poluída devido a causas naturais. A composição química desse tipo de água depende de vários factores, sendo o mais importante a geoquímica não só das rochas hospedeiras do

aquífero, mas também das rochas que foram atravessadas por essas águas durante o seu percurso até atingirem esse mesmo aquífero. Rochas ricas em determinados minerais impõem a sua assinatura geoquímica numa água subterrânea em contacto com estas. Os processos biológicos, assim como os processos físicos de diluição, dispersão e filtragem têm também um papel importante (Brandon, 1986).

Com a diminuição da concentração máxima admissível em As na água para consumo humano dos anteriores  $50\mu\text{g.l}^{-1}$  para os actuais  $10\mu\text{g.l}^{-1}$ , imposta pela União Europeia (UE), a probabilidade de encontrar, em águas subterrâneas, concentrações naturais naquele elemento que superem a concentração máxima permitida imposta pela UE é mais elevada. Os elevados teores em As em águas subterrâneas tem sido um assunto bastante debatido na comunidade científica, sendo que uma das causas naturais da presença deste elemento em solução é o enriquecimento natural em As do corpo rochoso ou dos sedimentos que estão em contacto com aquele tipo de água. O caso-estudo de Bangladesh foi um dos mais falados e discutidos em termos de contaminação natural em As de águas subterrâneas (Nickson *et al.*, 1999; Smedley & Kinniburgh, 2002, entre outros). No entanto, existem também referências de problemas a este nível noutros países, designadamente na China, na Hungria, na Argentina, nos EUA, na Alemanha, no Brasil, etc. (Welch & Lico, 1998; Mandal & Suzuki, 2002; Smedley & Kinniburgh, 2002; Zhang *et al.*, 2002; Pimentel *et al.*, 2003).

Este trabalho pretende contribuir para o conhecimento desta problemática relativamente a Portugal. Nesse sentido, foram estudadas seis zonas distintas em Portugal Continental: duas pertencem ao Maciço Antigo Indiferenciado (em Vila Flor e Baião), duas localizam-se na Orla Ocidental (aquéferos Cretácico e Neogénico de Aveiro) e as restantes zonas são constituídas pelos aquíferos Calcários Dolomíticos de Escusa e Gabros de Beja. Esta selecção foi realizada tendo em consideração não só os diferentes contextos geológicos dos diferentes sistemas aquíferos identificados em Portugal, mas também a sua importância em termos de abastecimento público. Outro factor que foi tido em conta para esta escolha foi a identificação de teores anómalos em As, quer nos solos (Ferreira, 2004) quer nos sedimentos de corrente (Ferreira, 2000) no local onde estão

presentes os sistemas aquíferos referidos anteriormente, como se pode observar na figura seguinte.



Cartografia dos teores de As em solos (a) e em sedimentos de corrente (b). Adaptado de Ferreira (2004)(a) e Ferreira (2000)(b).

A documentar a existência deste problema a nível nacional estão as frequentes notícias em jornais e na televisão que fizeram referência a este problema. A título de exemplo refira-se dois jornais de tiragem nacional (“O Primeiro de Janeiro” e o “Jornal de Notícias”) que noticiaram, em Novembro de 2005, a presença de elevadas concentrações em As na água da rede pública, estando a população de algumas freguesias de Baião a consumir água cujo teor em As suplantava o limite máximo imposto por lei para água de consumo humano.



ÍNDICE | PRIMEIRA PÁGINA | ARQUIVO | ASSINAR | PREÇOS | NOTÍCIAS | CONTACTOS

Porto

PESQUISAR

Arsénio a mais em águas de Baião, Câmara anterior não alertou população

#### Volfrâmio pode explicar contaminação

A existência de minas de volfrâmio desactivadas em terrenos de Baião poderá ser uma das causas da existência de níveis elevados de arsénio na água de duas freguesias. Esta é uma das hipóteses adiantada pelo presidente da Câmara e uma razão plausível no entender de Bordalo e Sá.

Isabel Rodrigues Monteiro



O arsénio, substância detectada com níveis seis vezes superiores aos previstos na lei na água de duas freguesias de Baião, poderá estar relacionado com a natureza geológica do próprio terreno onde foram feitos furos artesanais. Esta é uma das hipóteses ponderadas por José Luís Carneiro, presidente da Câmara de Baião, uma vez que ali existiram na década de 40 minas de

volfrâmio, e uma razão plausível no entender de Bordalo e Sá, professor do Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar.

A contaminação da água da rede de abastecimento público terá sido origem em três furos artesanais realizados em Anquião, Grilo e Amarelhe e foram detectados níveis superiores ao permitido por lei no início de Outubro. Refira-se que a lei estipula 10 microgramas por litro de água como valor paramétrico e foram detectados em Baião 60 microgramas. Os valores detectados terão levado a uma contra-análise, cujos resultados que confirmaram os níveis elevados de arsénio foram conhecidos apenas a 25 de Outubro e segundo o presidente da Câmara só no dia 27 é que a delegada de saúde foi alertada para o problema, tendo-se quatro dias depois optado por um sistema de abastecimento alternativo recorrendo-se aos bombeiros locais.

Entre a data das primeiras análises e da contra análise as populações não terão sido alertadas para a existência de níveis altos de arsénio na água. José Luís Carneiro lamenta que não se tenha informado a população do problema. “É uma atitude de grave irresponsabilidade”, frisou. Emília Silva, presidente da autarquia à data da descoberta, em declarações ao Jornal de Notícias, justificou que desconhecia o problema e que tal aconteceu em período de campanha eleitoral e que na Câmara estava o vice-presidente. Jorge Monteiro, ao JANEIRO disse que só tomou conhecimento do caso pelos jornais. “As análises terão chegado aos técnicos, a mim não comunicaram, e pediram contra-análises. Não acredito que tenham feito sem ordem superior”, acrescentou, lembrando que Emília Silva “não suspendeu funções durante a campanha. Continuou a abrir o correio e fazer despachos dos seus pelouros”.

Na base dos elevados níveis de arsénio detectados, diz José Luís Carneiro, poderá estar o problema da falta de água sentido no Verão ou a própria natureza geológica do solo, dado que nestes locais existem minas de volfrâmio. Em declarações ao JANEIRO, o biólogo Bordalo e Sá explicou que a seca não constitui um problema nesta questão, mas admite que a existência de minas desactivadas pode ser uma das fontes do alto nível de arsénio, uma vez que das frequentes escombreiras que não estão isoladas são largadas substâncias químicas periodicamente. O hidrobiólogo lembra ainda que o arsénio é muito utilizado na indústria metalúrgica porque aumenta a resistência à corrosão e a água pode ser contaminada se houver despejos dessas indústrias.

José Luís Carneiro descansa as populações e garante que o problema está circunscrito, estando o abastecimento de água a ser feito pelos bombeiros. A delegação de saúde, adianta, está a fazer um levantamento das consequências na saúde das pessoas afectadas. O subtraço espera ter estes resultados na sexta-feira para na segunda-feira fazer uma exposição detalhada às populações.

A autarquia está a recolher a informação detalhada do processo, querendo ficar a par dos registos de todas as análises com as respectivas datas e decisões fundamentadas, estando o autarca a ponderar iniciar um processo disciplinar e até criminal. Entretanto, quatro piquetes vigiam todos os dias a partir das 17h00 os furos e poços de forma a salvaguardar infiltrações. Até ao final do mês é esperado conhecer os resultados de uma nova contra-análise pedida na passada semana ao Instituto Ricardo Jorge.



[http://jn.sapo.pt/2005/11/15/pais/arsenio\\_agua.html](http://jn.sapo.pt/2005/11/15/pais/arsenio_agua.html)

#### Arsénio na água

veneno Municípios de dois lugares beberam água contaminada. Ex-presidente remete culpas para o seu vice

Municípios de Baião terão bebido água com “altos valores de arsénio”, sem que, alegadamente, a autarquia, conhecedora do caso, o impedisse. A água inquinada com arsénio está confinada aos lugares de Anquião, na freguesia de Gestaço, e de Amarelhe, em Campelo.

O caso terá chegado ao conhecimento do município em plena campanha autárquica, mas, por motivo que se desconhece, terá sido escondido à população. A ex-presidente de Câmara, Emília Silva, nega “Desconheço em absoluto a situação”. A social-democrata assegura que, na altura, “andava em campanha” e que quem estava na Câmara, o seu vice-presidente Jorge Monteiro, “não disse nada”.

Curiosamente, o novo presidente da Câmara diz que foi confrontado com uma decisão tomada pela gestão da sua antecessora. “Talvez dois dias antes de iniciar funções, a Câmara comunicou que suspendia o abastecimento de água naqueles dois lugares. Tentei perceber o que se passava e fiquei a saber da existência de arsénio na rede pública”, explica José Luís Carneiro. Mais uma vez, Emília Silva atrai a responsabilidade para o seu vice, que o JN não conseguiu localizar.

Pelo que foi possível apurar, a água captada em furos artesanais nos lugares de Anquião e de Amarelhe tem níveis de arsénio seis vezes superiores ao limite máximo - 10 microgramas por litro - estabelecido pela Organização Mundial de Saúde como aceitável para a condição humana. Os valores terão já sido confirmados por contra-análises realizadas no Instituto Ricardo Jorge, no Porto.

Especialista em Química e Física, contactada pelo JN, considera que a ingestão de arsénio em doses elevadas pode provocar reacções no nível digestivo e, até, lesões sanguíneas.

A existência de arsénio tem como causa provável a “origem geológica da água, ou resultado da actividade mineira”. Aliás, neste caso, a última explicação será a explicação mais plausível. “Há cerca de 30 anos lembro-me da existência de umas minas ali em Anquião”, diz José Costa, comandante dos Bombeiros de Baião. Os voluntários, de resto, transportam água potável à população daqueles dois lugares.

Ontem, José Luís Carneiro reuniu com a delegada de saúde e com os serviços da Câmara para tratar de um problema que reputa “de enorme gravidade”. “Estamos a estudar em detalhe o assunto para informarmos correctamente as pessoas que foram servidas por essa água”, diz o autarca, remetendo para esta semana uma tomada de posição oficial. Caso se confirme a ocultação de informação à população, José Luís Carneiro diz que não terá contemplanções em agir em conformidade.

Extractos das notícias publicadas nos jornais “O Primeiro de Janeiro” (W 1) e “Jornal de Notícias” (W 2) de 28.Nov.2005 e 15.Nov.2005, respectivamente.

Alguns meses mais tarde, em Janeiro de 2006, o jornal “Público” noticiou que a população da localidade de Valbom, concelho de Vila Flor, teria bebido água, entre 1996 e 2003, com concentrações excessivas em As. Em 2007, e segundo o mesmo jornal, a Câmara Municipal de Aguiar da Beira estaria a ser processada pelos familiares de um



habitante que terá falecido supostamente devido à exposição crónica ao As através do consumo de água contaminada com aquele metalóide. Como se pode observar na figura seguinte, o jornal “Público” afirmou ainda que quatro concelhos do país “ultrapassaram em 2006 o limite legal de arsénio na água”.

## PÚBLICO

Última Hora 10 Últimas Dossiers Guia do Lazer Cinecartaz

PÚBLICO - EDIÇÃO IMPRESSA - SOCIEDADE

Director: José Manuel Fernandes  
Directores-adjuntos: Nuno Pacheco e Manuel Carvalho  
POL nº 5769 | Quinta, 12 de Janeiro de 2006

### Cerca de 60 mil portugueses bebem água com arsénio a mais

Ricardo Garcia

Dados do Instituto Regulador de Águas e Resíduos revelam contaminação pontual em vários concelhos

Cerca de 60 mil portugueses consumiram água contaminada com doses excessivas de arsénio em 2004. Este é um dos principais problemas que ressaltam dos dados de base do último relatório anual sobre a qualidade da água em Portugal, divulgado pelo Instituto de Regulador de Águas e Resíduos (IRAR) no final do ano passado. De acordo com esses dados, a contaminação microbiológica da água, com bactérias passíveis de provocar doenças, ainda é uma questão presente em muitas pequenas localidades. O problema do arsénio - uma substância tóxica e cancerígena - existe há anos em vários pontos do país. Mas só no final de 2004 emergiu perante a opinião pública, quando dois professores de Esposende divulgaram a situação da localidade de Valbom, no concelho de Vila Flor, cuja população bebeu água com doses elevadas de arsénio pelo menos entre 1996 e 2003. Em 2004, o controlo sobre a contaminação foi mais apertado. Aumentou ligeiramente o número de análises obrigatórias efectivamente realizadas. Além disso, o limite máximo admissível de arsénio na água baixou de 50 para 10 microgramas por metro cúbico.

Dessa forma, 61.843 portugueses tiveram, nas suas torneiras, água que revelou excesso de arsénio em pelo menos metade das análises realizadas. A maior parte destas pessoas (51.770) são abastecidas por sistemas onde todas as análises superaram o valor máximo de 10 microgramas por metro cúbico. **a)**



### Autarquia processada por alegado envenenamento

15.11.2007 - Lusa

A família de um homem que morreu com níveis elevados de arsénico no organismo, atribuídos ao consumo de água da rede, apresentou o caso a tribunal, pedindo uma indemnização de 510 mil euros à Câmara de Aguiar da Beira.

A família de João Manuel Saraiva, 62 anos, residente na Quinta da Lezíria, Aguiar da Beira, falecido a 26 de Março, considera que a morte foi provocada pela presença daquele produto químico na água da rede pública. O falecido "utilizava regularmente a referida água em quantidade nunca inferior a um a dois litros e mais por dia", refere o advogado Lopes Ribeiro na petição inicial entregue no tribunal de Trancoso.

Segundo o documento, desde Janeiro de 2004, após ter sido diagnosticada uma insuficiência renal, João Saraiva "ia apresentando, progressivamente, uma sintomatologia de debilidade física", o que foi atribuído a "envenenamento por arsénico".

Após averiguações "sobre a possível origem desse envenenamento, foi verificado que as águas fornecidas pelo réu continham excesso de arsénico", refere o documento. **c)**

Extractos das notícias publicadas no jornal “Público” de 12.Jan.2006 (a) (W 3), 23.Nov.2007 (b) (W 4) e 15.Nov. 2007 (c) (W 5).



Saúde

### Quatro concelhos ultrapassam limites de arsénio na água

23.11.2007 - 10h12 Lusa

Quatro de 51 concelhos portugueses ultrapassaram em 2006 o limite legal de arsénio na água, um metal pesado que um estudo confirma ser um factor de risco de cancro em bebés cujas mães beberam água contaminada durante a gravidez.

Quatro dos 51 concelhos analisados no ano passado pelo Instituto Regulador da Água e Resíduos (IRAR) ultrapassam o limite máximo de arsénio permitido pela lei, segundo o item "Qualidade da Água para Consumo Humano" do Relatório Anual do Sector das Águas e Resíduos.

Em destaque está o concelho de Évora, com um incumprimento de 7,50 por cento nos níveis máximos permitidos de arsénio na água, seguido de Barcelos (5,0 por cento), Vila Franca de Xira (2,86 por cento) e Pombal (1,75 por cento).

Segundo Francisco Ferreira, da direcção da associação ambientalista Quercus, o excesso de arsénio na água tem sido um problema a que a Organização Mundial de Saúde (OMS) tem estado atenta.

"Foi emendado na Europa por indicação da OMS o valor limite do arsénio e em Portugal, do ano de 2004 para 2005, o valor limite de 50 microgramas por litro baixou para 10", realçou.

Francisco Ferreira salienta que o relatório do IRAR revela que há 1,1 por cento de análises da água em falta nos concelhos do país e, das que foram feitas, em 2,85 por cento foram ultrapassados os limites estabelecidos por lei.

"Dentro deste controlo e comparativamente, entre os metais pesados o arsénio é o pior, depois do ferro", salienta.

#### Estudo mostra efeitos do arsénio na saúde

Uma equipa do Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) descobriu que os filhos de mães que ingeriram na gravidez água contaminada com arsénio apresentam alterações na expressão de alguns genes que pode originar mais tarde cancro e outras doenças.

A descoberta, publicada hoje na "PLoS Genetics", é a primeira evidência publicada de alterações em genes originadas por uma exposição pré-natal a um contaminante ambiental.

"Este estudo pode ser um alerta para os municípios com grandes níveis de ultrapassagem destes limites, que devem merecer maior atenção por parte da entidade reguladora da água, para saber o que deve ser feito e medidas a tomar", considerou Francisco Ferreira. **b)**



Apesar de alguma incoerência na matéria e da existência de erros nas unidades mencionadas pela imprensa, este é, ainda assim, um assunto actual que tem vindo a preocupar a comunidade e que tem sido alvo de maior ou menor atenção por parte dos meios de comunicação e sobre o qual este estudo se baseia.

Este documento está dividido em 7 grandes capítulos – Enquadramento Geográfico e Socioeconómico, Enquadramento Geológico e Fisiografia, Métodos de Amostragem, Técnicas de Análise e Ensaaios Laboratoriais, Caracterização Geoquímica dos Meios Amostrais, Caracterização Mineralógica e Identificação das Fases Suporte, Estudos Laboratoriais para Avaliação da Mobilização do Arsénio e Conclusões. A realização deste estudo teve como objectivo compreender a interacção água/rocha e perceber qual a influência que aquele factor tem na química das águas subterrâneas. Para se atingirem os objectivos propostos, foram estudados rochas, sedimentos e águas subterrâneas das zonas seleccionadas, dando maior ênfase às respectivas concentrações em As. Os ensaios, os métodos e as técnicas de campo e laboratoriais seleccionados para este estudo foram aqueles que se consideraram como os mais adequados para conhecer e caracterizar as fases suporte do As, a mobilização e respectivos factores que influenciam o comportamento geoquímico do elemento em causa.

Espero que a leitura deste documento possa prender a atenção do(a) leitor(a) e que no final contribua para partilhar algum conhecimento do que se passa nalguns locais de Portugal Continental no que respeita às concentrações em As nas águas subterrâneas.

## 1. Enquadramento Geográfico e Socioeconómico

Os seis locais de estudo seleccionados para este trabalho situam-se em três zonas geográficas de Portugal Continental, dois no interior Norte (Vila Flor e Baião), três na zona Centro (Cacia e Mamodeiro, no litoral, e Escusa, no interior) e um na zona Sul (Beja, no interior).

Neste capítulo enquadram-se geograficamente as zonas estudadas e realizar-se-á uma breve caracterização socioeconómica das 5 áreas, dando especial ênfase, no primeiro caso, ao enquadramento geográfico, à acessibilidade e principais vias de comunicação. No que respeita aos factores socioeconómicos, focar-se-ão os temas demografia, emprego, abastecimento, consumo e tratamento de água e, finalmente, sectores de desenvolvimento. Todos estes dados baseiam-se nos resultados do último Censo (de 2001) que são apresentados pelo Instituto Nacional de Estatística (INE, 2005 – W 6).

### 1.1. Vila Flor

#### 1.1.1. Enquadramento Geográfico

A zona de Vila Flor localiza-se em Trás-os-Montes, mais precisamente no Nordeste Transmontano. A área de estudo abarca os concelhos de Vila Flor e Mirandela e pertence ao distrito de Bragança que faz fronteira com Espanha, a Norte e a Este, e com os distritos da Guarda, a Sul, de Viseu, a Sudoeste, e de Vila Real, a Oeste.

A zona seleccionada abrange as Cartas Militares de Portugal n<sup>os</sup> 91 e 105 do Serviço Cartográfico do Exército à escala 1:25000. Esta zona localiza-se um pouco a Norte de Vila Flor e é delimitada pelo polígono imaginário cujos vértices são as localidades de Vale da Sancha, Vale Frechoso, Trindade e Santa Comba de Vilariga. Esta última localidade bem como Vale Frechoso e Benlhevai são os núcleos populacionais mais importantes (Fig. 1.1).

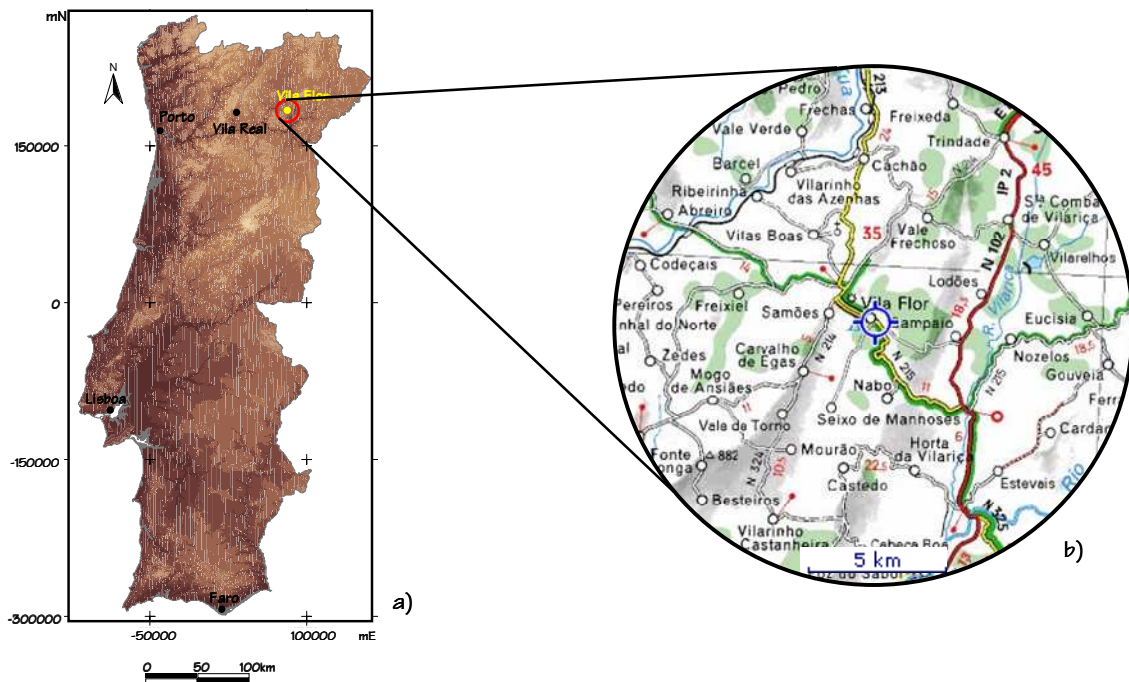


Figura 1.1 – Localização geográfica da área de estudo em Vila Flor (adaptado de Atlas do Ambiente (a), W 7 e de Viamichelin (b), W 8).

Os principais eixos rodoviários são o Itinerário Principal IP4 (Amarante – Vila Real), o Itinerário Principal IP2 (Macedo de Cavaleiros – Santa Comba de Vilariga) e a Estrada Nacional 214 (Carrazeda de Ansiães – Vila Flor – Benlhevai), havendo estradas de menor importância que dão acesso a pequenos aglomerados populacionais. O acesso a Vila Flor faz-se através da Auto-Estrada A1 até ao Porto, tomando de seguida a Auto-Estrada A4 (Porto – Amarante) até Amarante, onde se segue pelo Itinerário Principal IP4. Em Murça toma-se a Estrada Secundária 1185 e seguidamente a Estrada Nacional 314 até Vila Flor.

### 1.1.2. Enquadramento Social

Com os seus 12 concelhos e 148808 habitantes, o distrito de Bragança cobre uma área de 6598,9 km<sup>2</sup> (dados de 2001) apresentando, por isso, uma densidade populacional de 22,6 hab/km<sup>2</sup> (INE, 2005 – W 6). Por sua vez, e segundo o mesmo Instituto, o concelho de Vila Flor englobava 19 freguesias e tinha uma densidade populacional de 29,3 hab.km<sup>-2</sup> (7780 habitantes – 3784 homens e 3996 mulheres – para uma área de 265,8 km<sup>2</sup>). Com

uma taxa de crescimento negativa (-10,4% entre 1991 e 2001) e um índice de envelhecimento de 178,8 (dados de 2001), o número total de residentes diminuiu em 134 indivíduos entre 2001 e 2002. Os habitantes do sexo feminino foram aqueles que, entre o mesmo período, mais contribuíram para aquele decréscimo (73 contra 61). No que respeita às diferentes faixas etárias, a compreendida entre os 25 e os 49 anos de idade era a que apresentava maior número de indivíduos (2564), seguindo-se a faixa etária dos residentes com idades superiores a 65 anos (1797). Os indivíduos com idades compreendidas entre os 50 – 64, 15 – 24 e 0 – 14 anos de idade contribuíam com o menor número de habitantes (1391, 1065 e 963, respectivamente). Nos Quadros 1.1 e 1.2 resumem-se os principais indicadores demográficos e o número de residentes segundo os grupos etários e sexo, respectivamente, para o concelho de Vila Flor.

**Quadro 1.1 – Principais indicadores demográficos para o concelho de Vila Flor**  
(Fonte: INE, 2005 – W 6).

Área (km <sup>2</sup> )	Densidade populacional (hab.km <sup>-2</sup> )	Número de habitantes			Taxa de crescimento (%) <sup>a</sup>
		Total	Homens	Mulheres	
265,8	29,3	7780	3784	3996	-10,4

<sup>a</sup> Dados relativos ao período compreendido entre 1991 e 2001.

**Quadro 1.2 – Número de habitantes segundo os diferentes grupos etários e sexo para o concelho de Vila Flor** (Fonte: INE, 2005 – W 6).

Faixa etária (idade)	Habitantes	Homens	Mulheres	%
0 – 14	963	475	488	12,4
15 – 24	1065	551	514	13,7
25 – 49	2564	1324	1240	32,9
50 – 64	1391	653	738	17,9
65 ou mais	1797	781	1016	23,1

No que se refere ao abastecimento de água, em 2002 90% da população do concelho de Vila Flor era abastecida pela rede pública. A totalidade do caudal (916 x 10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>) foi captada em infra-estruturas da responsabilidade das Câmaras Municipais e Serviços Municipalizados. A maior percentagem de água explorada teve origem superficial (56%) sendo a restante de origem subterrânea. Tal como acontece para o caudal captado, a totalidade do tratamento das águas foi da responsabilidade das Câmaras

Municipais e Serviços Municipalizados ( $891 \times 10^3 \text{ m}^3$  dos quais  $511 \times 10^3 \text{ m}^3$  correspondem a águas com origem superficial e  $380 \times 10^3 \text{ m}^3$  com origem subterrânea (INE, 2005 – W 6). No Quadro 1.3 resumem-se os dados relativos ao abastecimento e tratamento de água para o concelho em questão.

**Quadro 1.3 – Dados relativos ao abastecimento e tratamento de água para o concelho de Vila Flor (Fonte: INE, 2005 – W 6).**

População servida (%)	Vol. total captado e origem ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )			Vol. total tratado e origem ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )		
	Total	Superficial	Subterrânea	Total	Superficial	Subterrânea
90	916	511	405	891	511	380

Relativamente ao consumo de água da rede pública, o concelho de Vila Flor totalizou  $329 \times 10^3 \text{ m}^3$  dos quais  $278 \times 10^3 \text{ m}^3$  foram para consumo residencial e serviços,  $38 \times 10^3 \text{ m}^3$  para fins industriais e  $13 \times 10^3 \text{ m}^3$  para outros fins.

No Quadro 1.4 apresentam-se os dados referentes ao consumo de água e ao tratamento e drenagem de águas residuais para o concelho de Vila Flor.

**Quadro 1.4 – Dados de 2002 relativos ao consumo de água e drenagem e tratamento de águas residuais para o concelho de Vila Flor (Fonte: INE, 2005 – W 6).**

Consumo de água da rede pública ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )				Drenagem		Tratamento	
Total	Residencial e serviços	Industrial	Outros	Total ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )	População servida (%)	Total ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )	População servida (%)
329	278	38	13	237	90	223	30

Um total de  $237 \times 10^3 \text{ m}^3$  de efluentes produzidos foi drenado pelos sistemas de drenagem de águas residuais. As estações de tratamento desse mesmo tipo de águas contribuíram para um caudal total tratado de  $223 \times 10^3 \text{ m}^3$  (INE, 2005 – W 6). A quase totalidade dos residentes do concelho (90%) era abrangida pelo sistema de drenagem de águas residuais, mas somente 30% da população era servida pelas estações de tratamento de águas residuais.

### 1.1.3. Enquadramento Económico

Em 1999 o distrito de Bragança tinha sediadas cerca de 16000 empresas, representando aproximadamente 1,4% do total das empresas existentes em Portugal. Como seria de esperar, os concelhos que mais se destacavam eram aqueles que se localizavam ao longo do eixo rodoviário mais importante, o Itinerário Principal IP 4, podendo mencionar-se os concelhos de Bragança, Mirandela e Macedo de Cavaleiros. Estes três concelhos albergavam cerca de 52% das empresas sediadas no distrito. A estrutura do tecido produtivo do distrito de Bragança era marcada pelo sector terciário (comércio e serviços) que representava mais de metade das empresas sediadas no distrito. No entanto, o sector primário continuava a ser maioritário em relação ao sector secundário e apresentava um peso na estrutura do tecido empresarial muito superior ao peso que tinha no tecido empresarial de Portugal. A estrutura empresarial era caracterizada pela forte presença de micro e pequenas empresas.

De acordo com os dados disponibilizados pelo INE relativos ao censo de 2001 (INE, 2005 – W 6), o concelho de Vila Flor dispunha de 2942 indivíduos economicamente activos (1872 homens e 1070 mulheres) dos quais 2548 estavam empregados. Tendo em consideração as diferentes actividades económicas, verifica-se que cerca de 26% da população estava empregada em actividades mal definidas, 26% da população trabalhava nas áreas de agricultura, silvicultura, caça e pesca, indústria extractiva, indústria transformadora e/ou nas áreas da electricidade, gás e água e 48% da população empregada trabalhava nas áreas de construção e obras públicas, comércio por grosso, restauração e hotelaria, transportes, armazenagem e comunicações, bancos e outras instituições financeiras e/ou, finalmente, serviços prestados à colectividade, serviços sociais e pessoais.

A mão-de-obra agrícola permanente por 100 habitantes no concelho de Vila Flor era cinco vezes mais elevada do que a verificada na região Norte, concluindo-se que este era um concelho fortemente agrícola no contexto regional (*ibidem*).

## 1.2. Baião

### 1.2.1. Enquadramento Geográfico

O Maciço Antigo Indiferenciado estudado na zona de Baião, que se situa no Douro Litoral, pertence ao distrito do Porto e ocupa parte da zona Sudoeste da Carta Militar de Portugal nº 125 do Serviço Cartográfico do Exército à escala 1:25000. O distrito de Baião é delimitado a Norte pelo distrito de Braga, a Este pelo distrito de Vila Real, a Sul pelos distritos de Viseu e Aveiro e, finalmente, a Oeste pelo oceano Atlântico.

No que respeita aos acessos rodoviários, as principais vias de comunicação são a Auto-Estrada A1 (vindo de Sul) e as Auto-Estradas A3 e A28 (procedendo de Norte) até ao Porto, a Auto-Estrada A4 Porto – Amarante, tomando a saída para Marco de Canavezes e seguindo pela Estrada Nacional 321-1 em direcção a Baião. Do interior Norte, o acesso a Baião pode fazer-se através da Auto-Estrada A24 até Peso da Régua e do Itinerário Principal IP4 até Vila Real (segundo novamente pela Auto-Estrada A24 até Peso da Régua), onde se apanha a Estrada Nacional 108 e depois a Estrada Nacional 321 para Baião (Fig. 1.2).

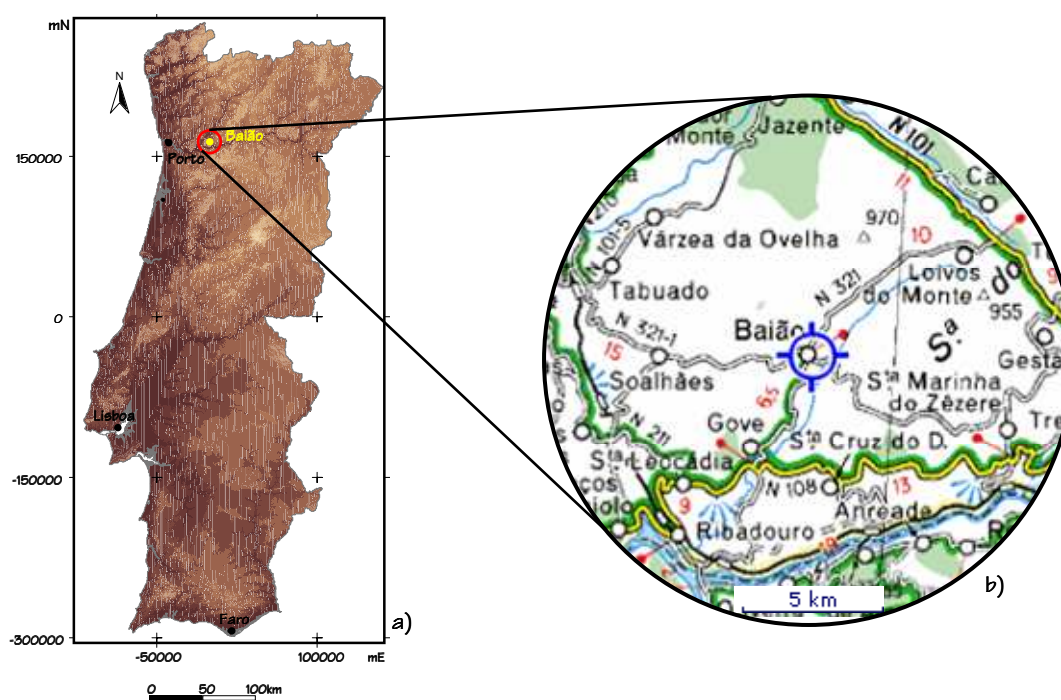


Figura 1.2 – Localização geográfica da área de estudo em Baião (adaptado de Atlas do Ambiente (a), W 7 e de Viamichelin (b), W 8).

Do interior Sul os acessos far-se-ão via Auto-Estrada A23 até à Guarda e Auto-Estrada A25 até Viseu onde se toma a Auto-Estrada A24 até Peso da Régua. Nesta localidade segue-se pelas Estradas Nacionais mencionadas anteriormente até chegar a Baião.

Na área seleccionada para este estudo, o aglomerado populacional mais importante é Baião, havendo outras localidades que, embora com menor importância, merecem ser mencionadas devido ao problema de arsénio na água da rede pública. Essas localidades são Soalhães, Mesquinhata, Grilo e Amarelhe.

### 1.2.2. Enquadramento Social

De acordo com o censo de 2001, Baião é um dos 18 concelhos pertencentes ao distrito do Porto. Este distrito apresenta uma área de 2331 km<sup>2</sup> e uma população de 1781836 indivíduos, o que implica uma densidade populacional de 764,4 hab.km<sup>-2</sup> (INE, 2005 – W 6).

O concelho de Baião totaliza 20 freguesias, apresenta uma área de 175,6 km<sup>2</sup> e uma população de 21870 habitantes. Estes dois últimos parâmetros permitem calcular uma densidade populacional de 124,5 hab.km<sup>-2</sup>. Entre 1991 e 2001, o concelho em questão caracterizou-se por ter uma taxa de crescimento muito próxima de zero, embora negativa, (-0,4%) e em 2001 o índice de envelhecimento foi de 89,2. Relativamente ao número total de residentes, este diminuiu de 22354 para 21870 entre 2001 e 2002, não havendo grande diferença entre a diminuição do número de habitantes masculinos relativamente ao número de habitantes femininos – 242 contra 243 (*ibidem*). No Quadro 1.5 resumem-se os principais indicadores demográficos para o concelho de Baião.

Quadro 1.5 – Principais indicadores demográficos para o concelho de Baião  
(Fonte: INE, 2005 – W 6).

Área (km <sup>2</sup> )	Densidade populacional (hab.km <sup>-2</sup> )	Número de habitantes			Taxa de crescimento (%) <sup>a</sup>
		Total	Homens	Mulheres	
175,6	124,5	21870	10534	11336	-0,4

<sup>a</sup> Dados relativos ao período compreendido entre 1991 e 2001.



Quanto às diferentes faixas etárias, a relativa à idade entre os 25 e 49 anos era a que tinha maior representatividade, com 7857 indivíduos. Seguiam-se as faixas etárias dos 0 – 14 e a de mais de 65 anos de idade, com 4005 e 3694 habitantes, respectivamente. O número de residentes com idades entre os 15 e 24 anos e entre os 50 e 64 anos era de, pela mesma ordem, 3316 e 2998 (Quadro 1.6).

**Quadro 1.6 – Número de habitantes segundo os diferentes grupos etários e sexo para o concelho de Baião (Fonte: INE, 2005 – W 6).**

Faixa etária (idade)	Habitantes	Homens	Mulheres	%
0 – 14	4005	2017	1988	18,3
15 – 24	3316	1655	1661	15,2
25 – 49	7857	3944	3913	35,9
50 – 64	2998	1367	1631	13,7
65 ou mais	3694	1551	2143	16,9

O Quadro 1.7 apresenta os dados relativos ao abastecimento de água para o concelho de Baião.

**Quadro 1.7 – Dados relativos ao abastecimento e tratamento de água para o concelho de Baião (dados relativos a 2002. Fonte: INE, 2005 – W 6).**

População servida (%)	Vol. total captado e origem ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )			Vol. total tratado e origem ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )		
	Total	Superficial	Subterrânea	Total	Superficial	Subterrânea
60	272	48	224	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. – Dados não disponíveis.

O abastecimento de água em Baião abrangeu, em 2002, somente 60% da população. O volume total de água captada atingiu os  $272 \times 10^3 \text{ m}^3$ , dos quais  $48 \times 10^3 \text{ m}^3$  são de origem superficial e os restantes  $224 \times 10^3 \text{ m}^3$  de origem subterrânea. A entidade responsável pela exploração foi a Câmara Municipal, por intermédio dos Serviços Municipalizados. Relativamente ao caudal tratado, não existiam dados disponíveis (INE, 2005 – W 6).

No Quadro 1.8 apresentam-se os dados relativos ao consumo de água e drenagem e tratamento de águas residuais para o concelho em questão.

**Quadro 1.8 – Dados relativos ao consumo de água e drenagem e tratamento de águas residuais para o concelho de Baião (dados relativos a 2002. Fonte: INE, 2005 – W 6).**

Consumo de água da rede pública ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )				Drenagem		Tratamento	
Total	Residencial e serviços	Industrial	Outros	Total ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )	População servida (%)	Total ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )	População servida (%)
272	239	23	10	243	40	243	30

No ano de 2002, e de acordo com os dados do INE (2005 – W 6), o concelho de Baião caracterizou-se por apresentar um volume de consumo de água de  $272 \times 10^3 \text{ m}^3$ . A maior parcela dizia respeito ao consumo residencial e de serviços ( $239 \times 10^3 \text{ m}^3$ ), seguindo-se a indústria (responsável por utilizar  $23 \times 10^3 \text{ m}^3$ ) e, finalmente,  $10 \times 10^3 \text{ m}^3$  do total captado foi consumido para outros fins. No mesmo período, a produção de efluentes atingiu um volume de  $243 \times 10^3 \text{ m}^3$ . A maior parcela (92,6%, que correspondeu a  $225 \times 10^3 \text{ m}^3$ ) dizia respeito a efluentes produzidos por zonas residenciais e de serviços, enquanto que a indústria foi responsável por produzir  $18 \times 10^3 \text{ m}^3$ . A totalidade dos efluentes produzidos sofreu tratamento antes de ser lançada no meio ambiente, e em termos percentuais 40% da população do concelho era servida com sistemas de drenagem de águas residuais e uma percentagem um pouco menor (30%) era servida com estações de tratamento desse tipo de águas.

### 1.2.3. Enquadramento Económico

Em 2004 o número total de empresas sediadas no concelho de Baião atingiu o valor de 1638, 417 das quais eram geridas em sociedade. A maior percentagem de empresas sediadas no concelho de Baião (56,4%) estava adstrita ao sector secundário, enquanto que a percentagem de empresas a laborar em actividades dos sectores terciário e primário era de 39,8% e 3,8%, respectivamente (INE, 2005 – W 6).

De acordo com o censo de 2001, o número de indivíduos economicamente activos atingiu os 8525 (5546 homens e 2979 mulheres) estando empregados cerca de 90%. Dentre a população empregada, e considerando as diferentes actividades económicas, 8,7% (669 indivíduos) da população estava empregada em actividades mal definidas,

53,6% trabalhava nas áreas da agricultura, silvicultura, caça e pesca, indústria extractiva, indústria transformadora e/ou nas áreas da electricidade, gás e água e, finalmente, 37,7% dos indivíduos empregados trabalhava nas áreas de construção e obras públicas, comércio por grosso, restauração e hotelaria, transportes, armazenagem e comunicações, bancos e outras instituições financeiras e/ou serviços prestados à colectividade, serviços sociais e pessoais (INE, 2005 – W 6).

A taxa de desemprego atingiu neste concelho os 10% e eram os residentes do sexo feminino os mais afectados, pois do total da população desempregada praticamente 80% eram mulheres (*ibidem*).

### 1.3. Aveiro – Cacia e Mamodeiro

O enquadramento geográfico e socioeconómico terá uma abordagem diferente para o caso de Aveiro, uma vez que neste concelho existem dois sistemas aquíferos a serem estudados (Cretácico e Neogénico de Aveiro). O aquífero Cretácico de Aveiro foi amostrado na zona de Mamodeiro, enquanto que as formações do Neogénico foram amostradas em Cacia. A caracterização do concelho no que respeita à componente socioeconómica não apresentará muitas diferenças, apesar do diferente enquadramento geográfico. Contudo, estas existirão localmente e serão mencionadas no texto sempre que se achar conveniente.

#### 1.3.1. Enquadramento Geográfico

O distrito de Aveiro localiza-se na Beira Litoral e faz fronteira com os distritos do Porto, a Norte, de Viseu, a Este, e de Coimbra, a Sul. O oceano Atlântico delimita o distrito de Aveiro na sua parte Oeste.

Como já foi referido anteriormente, as zonas seleccionadas para este estudo foram Mamodeiro (Carta Militar de Portugal nº 174 à escala 1:25000) e Cacia (Carta Militar de Portugal nº 185 à escala 1:25000), ambas do Serviço Cartográfico do Exército e

pertencentes ao concelho de Aveiro, fazendo-se o acesso pelas Estradas Nacionais 235 e 109, respectivamente. Para além destes dois eixos rodoviários, refira-se também as Auto-Estradas A1, A17 e A25. Os dois primeiros escoam o trânsito rodoviário Norte – Sul, enquanto que o terceiro permite esse escoamento do litoral para o interior (Fig. 1.3).

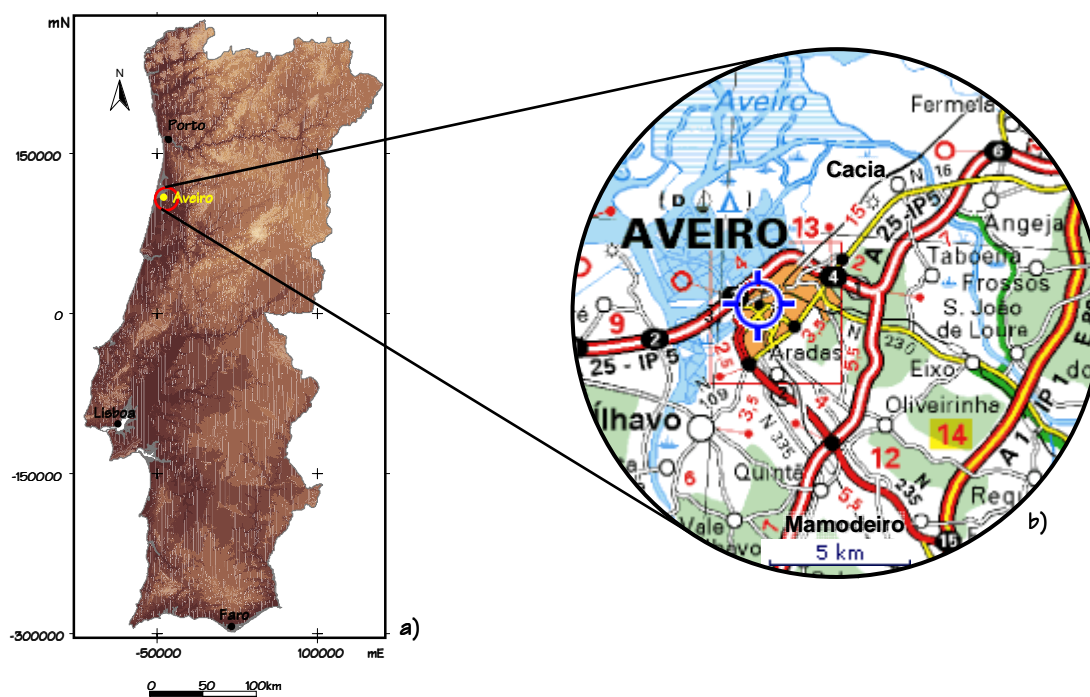


Figura 1.3 – Localização geográfica da área de estudo em Aveiro (adaptado de Atlas do Ambiente (a), W 7 e de Viamichelin (b), W 8).

### 1.3.2. Enquadramento Social

O distrito de Aveiro ocupa uma área de aproximadamente 2802 km<sup>2</sup>. Com os seus 19 concelhos, apresenta um total de 713578 habitantes o que perfaz uma densidade populacional de 257,4 hab.km<sup>-2</sup>.

O concelho de Aveiro é constituído por 14 freguesias que apresentam um total de 73340 residentes (35240 homens contra 38100 mulheres) para uma área de 199,9 km<sup>2</sup>, o que corresponde a uma densidade populacional equivalente a 366,9 hab.km<sup>-2</sup>. A taxa de crescimento no período de 1991 a 2001 foi 10,4% e o índice de envelhecimento de 89 (INE, 2005 – W 6). No Quadro 1.9 resumem-se os principais indicadores demográficos para o concelho de Aveiro.

**Quadro 1.9 – Principais indicadores demográficos para o concelho de Aveiro**  
(Fonte: INE, 2005 – W 6).

Área (km <sup>2</sup> )	Densidade populacional (hab/km <sup>2</sup> )	Número de habitantes			Taxa de crescimento (%) <sup>a</sup>
		Total	Homens	Mulheres	
199,9	366,9	73340	35240	38100	10,4

<sup>a</sup> Dados relativos ao período compreendido entre 1991 e 2001.

Segundo o INE (2005, W 6), a distribuição nas diferentes faixas etárias caracterizava-se por apresentar, nas classes mais baixas, menores diferenças entre o número de indivíduos do sexo masculino e do sexo feminino. Nas faixas etárias dos 0 aos 14 e dos 15 aos 24 anos de idade, o número indivíduos do sexo masculino superava o número de habitantes do sexo feminino (6015 homens contra 5957 mulheres e 4923 homens para 4762 mulheres, respectivamente). Para as restantes faixas etárias a razão residentes do sexo masculino/residentes do sexo feminino era sempre inferior à unidade (0,93 para a faixa etária 25 – 49, 0,91 para a faixa etária 50 – 64 e 0,75 para a faixa etária maiores de 65 anos de idade). A distribuição do número de habitantes pelos diferentes grupos etários está resumida no Quadro 1.10.

**Quadro 1.10 – Número de habitantes segundo grupos etários e sexo para o concelho de Aveiro** (Fonte: INE, 2005 – W 6).

Faixa etária (idade)	Habitantes	Homens	Mulheres	%
0 – 14	11972	6015	5957	16,3
15 – 24	9685	4923	4762	13,3
25 – 49	28395	13726	14669	38,7
50 – 64	12421	5915	6506	16,9
65 ou mais	10867	4661	6206	14,8

No que respeita ao abastecimento público de água e de acordo com os dados disponibilizados pelo INE (2005, W 6), o concelho de Aveiro extraiu, durante 2002, um total de  $7510 \times 10^3 \text{ m}^3$ . Cerca de 47% desse volume ( $3514 \times 10^3 \text{ m}^3$ ) foi fornecido por captações da responsabilidade das Câmaras Municipais e dos Serviços Municipalizados, correspondendo a água com origem totalmente subterrânea. Os restantes 53% (equivalente a  $3996 \times 10^3 \text{ m}^3$ ) foram fornecidos por outras entidades gestoras. Em 1988 somente 65% da população do concelho de Aveiro possuía abastecimento público de água,

correspondendo a um consumo médio diário de  $152 \text{ l.hab}^{-1}$  (Peixinho de Cristo, 1988), enquanto que em 2002 praticamente 99% da população era servida pelo sistema de abastecimento público. Este aumento está associado à entrada em funcionamento da estação do Carvoeiro, que capta água nos aluviões do rio Vouga.

Relativamente ao volume tratado, dos  $7510 \times 10^3 \text{ m}^3$  as Câmaras Municipais e Serviços Municipalizados responsabilizaram-se por tratar um volume de  $3514 \times 10^3 \text{ m}^3$ , enquanto que as outras entidades gestoras trataram um volume de  $3996 \times 10^3 \text{ m}^3$ . Os valores relativos ao abastecimento e tratamento de água para o concelho de Aveiro em 2002 resumem-se no Quadro 1.11 (INE, 2005 – W 6).

**Quadro 1.11 – Dados relativos ao abastecimento e tratamento de água para o concelho de Aveiro (Fonte: INE, 2005 – W 6).**

População servida (%)	Volume total captado ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )			Volume total tratado ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )		
	Total	Municípios <sup>a</sup>	Outros serviços <sup>b</sup>	Total	Municípios <sup>a</sup>	Outros serviços <sup>b</sup>
99	7510	3514	3996	7510	3514	3996

<sup>a</sup> Câmaras Municipais e Serviços Municipalizados; <sup>b</sup> Outras entidades gestoras.

Da totalidade do volume de água consumida em 2002 ( $4388 \times 10^3 \text{ m}^3$ ), a maior parcela correspondeu ao consumo residencial e serviços, com cerca de  $3453 \times 10^3 \text{ m}^3$ . Seguiam-se os consumos relativos à indústria e a outros fins, com 385 e  $550 \times 10^3 \text{ m}^3$ , respectivamente. Os dados referentes aos sistemas de drenagem e tratamento das águas residuais indicavam que, quer num caso quer noutro, serviam pouco mais de 85% da população do concelho de Aveiro. Relativamente ao primeiro tipo de sistemas, o volume total de efluentes produzidos cifrou-se nos  $4416 \times 10^3 \text{ m}^3$ , sendo os efluentes com origem residencial e serviços aqueles que mais contribuíram, com o valor de  $3966 \times 10^3 \text{ m}^3$  (INE, 2005, W 6). Os efluentes de origem industrial contribuíam somente com uma pequena percentagem (cerca de 10%, o que equivale a  $450 \times 10^3 \text{ m}^3$ ). Quanto aos sistemas de tratamento, o mesmo volume de águas residuais ( $4416 \times 10^3 \text{ m}^3$ ) foi tratado pelas estações de tratamento. No Quadro 1.12 estão resumidos os valores referentes ao consumo de água e à drenagem e ao tratamento de águas residuais para o concelho em questão.

Quadro 1.12 – Dados relativos ao consumo de água e drenagem e tratamento de águas residuais para o concelho de Aveiro (Fonte: INE, 2005 – W 6).

Consumo de água da rede pública ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )				Drenagem		Tratamento	
Total	Residencial e serviços	Industrial	Outros	Total ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )	População servida (%)	Total ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )	População servida (%)
4388	3453	385	550	4416	85,4	4416	85,4

### 1.3.3. Enquadramento Económico

As principais actividades económicas no distrito de Aveiro são as indústrias químicas, do papel (em Cacia), da cerâmica, dos derivados de cortiça, da metalurgia ligeira, dos lacticínios e das conservas de peixe. A agricultura, a pesca e a pecuária têm também uma forte componente na economia do distrito. No que respeita aos recursos minerais, existem algumas minas abandonadas de cobre e de chumbo, assim como algumas explorações de matérias-primas para a indústria cerâmica (INE, 2005 – W 6).

Segundo o INE (2005, W 6), o número total de indivíduos pertencentes à população economicamente activa era de 37881, dos quais 20078 eram homens e 17803 mulheres. Desse universo, praticamente 95% eram cidadãos empregados e aqui, novamente, a percentagem de indivíduos do sexo masculino superava a dos indivíduos do sexo feminino (54% contra 46%).

Da população economicamente activa, somente 2% estava empregada em actividades mal definidas. As actividades relacionadas com as indústrias extractiva e transformadora e electricidade, gás e água empregavam 34,5% da população, enquanto que os sectores da construção e obras públicas, do comércio por grosso e a retalho, da hotelaria e restauração, dos transportes e comunicações, da banca e financiamento e dos serviços comunitários e sociais eram os que empregam o maior número de indivíduos (63,5%) (*ibidem*).

Os dados de 2001 disponibilizados pelo INE (2005, W 6) indicam que a taxa de desemprego atingiu pouco mais do que 5%, representando 2027 indivíduos (893 homens e 1134 mulheres).

## 1.4. Escusa

### 1.4.1. Enquadramento Geográfico

O sistema aquífero denominado por Calcários Dolomíticos de Escusa pertence ao distrito de Portalegre, no Alto Alentejo, e estende-se pelos concelhos de Castelo de Vide e do Marvão (Cartas Militares de Portugal n.ºs 335, 347 e 348 do Serviço Cartográfico do Exército à escala 1:25000). O distrito em questão localiza-se no interior centro de Portugal e faz fronteira com Espanha (a Este) e com os distritos de Castelo Branco (a Norte), de Santarém (a Oeste) e de Évora (a Sul). A zona seleccionada para este estudo orienta-se segundo NW/SE e abrange uma faixa entre Castelo de Vide e Porto Espada (Fig. 1.4).

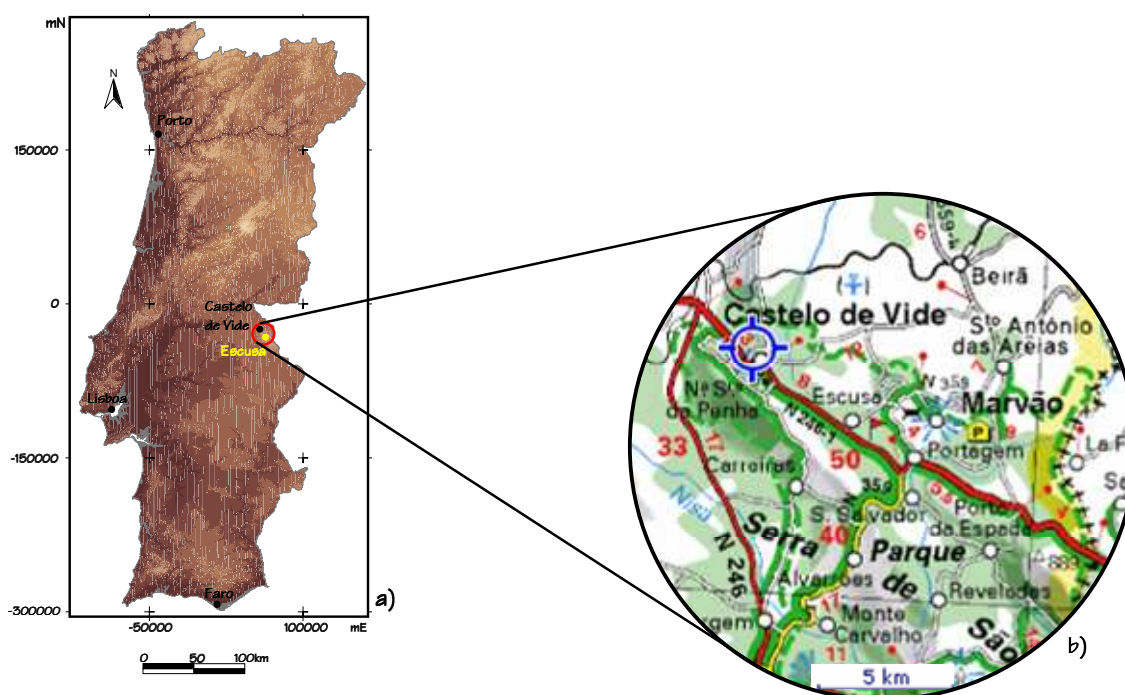


Figura 1.4 – Localização geográfica da área de estudo de Escusa (adaptado de Atlas do Ambiente (a), W 7 e de Viamichelin (b), W 8).

No que respeita aos acessos rodoviários à zona de estudo, do litoral Norte os eixos rodoviários a utilizar são a Auto-Estrada A1/Auto-Estrada A23/Itinerário Principal IP2/Estrada Nacional 246 e do interior Norte os acessos fazem-se pela Auto-Estrada A23/Itinerário Principal IP2/Estrada Nacional 246 até Castelo de Vide. De Lisboa, a Auto-



Estrada A6 liga com o Itinerário Principal IP2 em Estremoz, que por sua vez conecta com a Estrada Nacional 359 e esta com a Estrada Nacional 246. Do Sul os acessos far-se-ão via Auto-Estrada A2/Itinerário Principal IP2/Estrada Nacional 359/Estrada Nacional 246.

### 1.4.2. Enquadramento Social

Castelo de Vide e Marvão são dois dos 14 concelhos existentes no distrito de Portalegre, onde ocorre a formação dos Calcários Dolomíticos de Escusa. O distrito de Portalegre caracteriza-se por apresentar uma área de 6084 km<sup>2</sup> e um total de 127018 habitantes, o que significa uma densidade populacional de 20,9 hab.km<sup>-2</sup>, segundo os dados de 2001 disponibilizados pelo INE (2005, W 6). No que respeita aos dois concelhos, o de Castelo de Vide é o que apresenta maior área mas menor número de habitantes e densidade populacional (264,8 km<sup>2</sup>; 3796 habitantes; 14,3 hab.km<sup>-2</sup> para Castelo de Vide e 154,8 km<sup>2</sup>; 3859 habitantes; 24,9 hab.km<sup>-2</sup> para Marvão). O número de habitantes do sexo masculino era, para os dois concelhos, inferior ao número de habitantes do sexo feminino, não sendo contudo uma diferença acentuada. Entre 2001 e 2002 o número de habitantes diminuiu de 3872 para 3796 em Castelo de Vide e de 4029 para 3859 no Marvão. Esta tendência tem-se verificado nos últimos anos, onde a taxa de crescimento entre 1991 e 2001 foi de -6,6% e de -8,8%, respectivamente para Castelo de Vide e Marvão. Pela mesma ordem, o índice de envelhecimento apresentava valores de 228 e 296. Nos Quadros 1.13 e 1.14 resumem-se os principais indicadores demográficos para os concelhos de Castelo de Vide e Marvão, respectivamente.

Quadro 1.13 – Principais indicadores demográficos para o concelho de Castelo de Vide  
(Fonte: INE, 2005 – W 6).

Área (km <sup>2</sup> )	Densidade populacional (hab/km <sup>2</sup> )	Número de habitantes			Taxa de crescimento (%)
		Total	Homens	Mulheres	
264,8	14,3	3796	1837	1959	-6,6

Quadro 1.14 – Principais indicadores demográficos para o concelho de Marvão  
(Fonte: INE, 2005 – W 6).

Área (km <sup>2</sup> )	Densidade populacional (hab/km <sup>2</sup> )	Número de habitantes			Taxa de crescimento (%)
		Total	Homens	Mulheres	
154,8	24,9	3859	1885	1974	-8,8

Existia um grande equilíbrio no que respeita ao número de residentes (total, homens e mulheres) nas diferentes faixas etárias para os dois concelhos (Fig. 1.5). Da observação da figura 1.5, verifica-se que para o caso de Castelo de Vide a faixa etária dos 25 aos 49 anos de idade era aquela com maior número de indivíduos (1178), enquanto que para o concelho do Marvão o maior número de habitantes concentrava-se na faixa etária das pessoas com mais de 65 anos de idade (1262). Relativamente às restantes faixas etárias, o grupo de indivíduos com idades entre os 50 e 65 anos era o terceiro mais abundante, seguindo-se depois as faixas etárias 0 – 14 e 15 – 25 anos de idade.

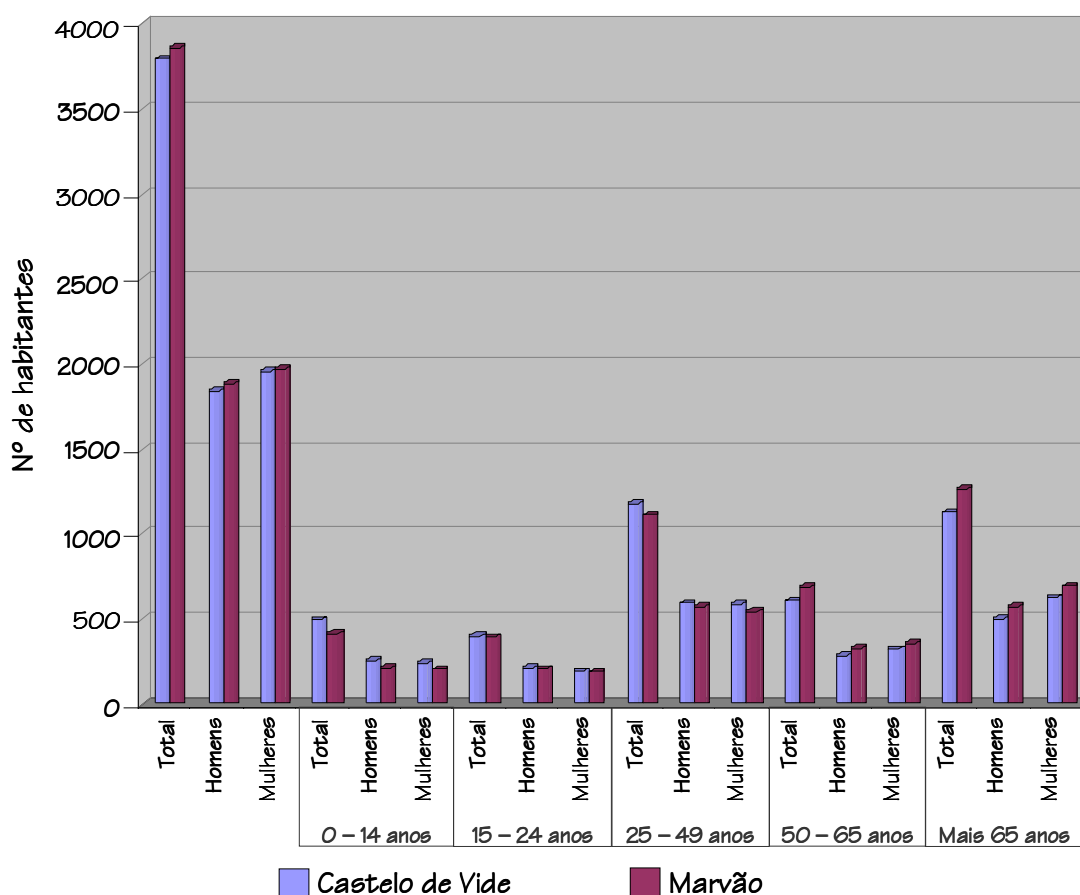


Figura 1.5 – Número de habitantes segundo grupos etários e sexo para os concelhos de Castelo de Vide e Marvão (Fonte: INE, 2005 – W 6).

O abastecimento público de água em Castelo de Vide cobria cerca 95% da população, enquanto que no Marvão a cobertura rondava os 80%. Este último concelho foi o que explorou a maior quantidade de água ( $480 \times 10^3 \text{ m}^3$  contra  $384 \times 10^3 \text{ m}^3$  em Castelo de Vide), mas em ambos os casos a totalidade do volume extraído correspondeu a água subterrânea e foi da responsabilidade das Câmaras Municipais ou dos Serviços Municipalizados. O INE (2005, W 6) não apresenta dados referentes ao caudal tratado para estes dois concelhos relativamente ao censo de 2001.

Os valores relativos ao consumo de água nos dois concelhos em questão estão resumidos no Quadro 1.15.

**Quadro 1.15 – Dados relativos ao consumo de água para os concelhos de Castelo de Vide e Marvão (Fonte: INE, 2005 – W 6).**

CASTELO DE VIDE				MARVÃO			
Total	Residencial e serviços	Industrial	Outros	Total	Residencial e serviços	Industrial	Outros
205	138	50	17	198	160	32	6

Os consumos de água da rede pública eram muito semelhantes e rondavam, segundo os dados de 2002, os  $200 \times 10^3 \text{ m}^3$  para ambos os concelhos. Quer em Castelo de Vide, quer no Marvão, o consumo mais elevado ocorreu no sector residencial e nos serviços ( $138 \times 10^3$  e  $160 \times 10^3 \text{ m}^3$ ), seguindo-se depois o sector industrial ( $50 \times 10^3$  e  $32 \times 10^3 \text{ m}^3$ ) e, finalmente, outros tipos de utilização ( $17 \times 10^3$  e  $6 \times 10^3 \text{ m}^3$ ).

No que respeita à drenagem e ao tratamento de efluentes produzidos, os concelhos de Castelo de Vide e do Marvão caracterizavam-se por apresentar algumas discrepâncias no que respeita à percentagem de população servida por estes dois serviços. Assim, se no concelho de Castelo de Vide 94% da população era servida com sistemas de drenagem de águas residuais, no concelho de Marvão esse número baixava para os 70%. Mais acentuada era a diferença relativamente a população servida com estações de tratamento de águas residuais. O concelho de Castelo de Vide mantinha os 94%, mas o concelho de Marvão apresentava um valor significativamente mais baixo (30%). Em termos de origem dos volumes de efluentes produzidos, a maioria tinha origem

nas zonas residenciais e serviços (Castelo de Vide  $123 \times 10^3 \text{ m}^3$  e Marvão  $166 \times 10^3 \text{ m}^3$ ). O INE (2005, W 6) só disponibilizava dados relativos ao volume de efluentes de origem industrial para o Marvão ( $32 \times 10^3 \text{ m}^3$ ). A inexistência de dados para o concelho Castelo de Vide foi a causa para este concelho apresentar volumes de efluentes mais baixos que o Marvão. No que se refere aos volumes de caudais tratados, os números apresentados pelo INE (2005, W 6) para o concelho de Castelo de Vide indicavam que 100% dos efluentes produzidos eram tratados. A razão para esta elevada percentagem poderia ser a mesma que foi apresentada para a origem dos efluentes drenados. Já para o concelho do Marvão, dos  $198 \times 10^3 \text{ m}^3$  de efluentes produzidos, somente  $90 \times 10^3 \text{ m}^3$  eram tratados. No Quadro 1.16 resumem-se os dados dos parâmetros drenagem e tratamento de águas residuais para Castelo de Vide e Marvão.

**Quadro 1.16 – Dados relativos à drenagem e tratamento de águas residuais para os concelhos de Castelo de Vide e Marvão (Fonte: INE, 2005 – W 6).**

Concelhos	Drenagem		Tratamento	
	Total ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )	População servida (%)	Total ( $\times 10^3 \text{ m}^3$ )	População servida (%)
Castelo de Vide	123	94	123	94
Marvão	198	70	90	30

### 1.4.3. Enquadramento Económico

De acordo com a informação disponibilizada pela Direcção Regional de Economia do Alentejo (DREAL, 2005 – W 9), o número de estabelecimentos industriais no distrito de Portalegre atingia os 522, havendo uma diferença significativa entre o número de estabelecimentos existentes no concelho de Castelo de Vide (81) e no de Marvão (16). As empresas do sector primário representavam 11,2% do total das empresas sediadas na região, enquanto que as do sector secundário representavam 19,3% (o sector da construção era o mais representativo, seguindo-se a indústria transformadora) e as do sector terciário ascendiam a 69,4% (o sector do comércio era o mais representativo, seguido do alojamento e da restauração). Embora o concelho de Castelo de Vide fosse maioritariamente rural, o perímetro urbano possuía uma forte tradição industrial tendo a indústria têxtil uma representatividade muito forte.

Cerca de 94% da população economicamente activa estava empregada e somente 5,5% é que se inseriam em actividades mal definidas. Dos restantes indivíduos, 24,2% (representando 2731 pessoas) estavam ligados às actividades relacionadas com agricultura, silvicultura, caça, pesca, indústria extractiva e transformadora e electricidade, água e gás e 70,3% (representando 7924 trabalhadores) trabalhavam nas áreas da construção e obras públicas, do comércio por grosso e a retalho, da hotelaria e restauração, dos transportes e das comunicações, da banca e do financiamento e dos serviços comunitários e sociais.

## 1.5. Beja

### 1.5.1. Enquadramento Geográfico

O sistema aquífero denominado por *Gabros de Beja* localiza-se no Baixo Alentejo, no distrito de Beja, abrangendo os concelhos de Ferreira do Alentejo, Beja e Serpa (Fig. 1.6). As Cartas Militares de Portugal nºs 509, 510, 520, 521, 522, 531, 532 e 533 do Serviço Cartográfico do Exército à escala 1:25000 são aquelas que cobrem a área em estudo. O distrito de Beja engloba 14 concelhos e é delimitado a Sul pelo distrito de Faro, a Oeste pelo distrito de Setúbal e pelo oceano Atlântico, a Norte pelo distrito de Évora e a Este pela fronteira com Espanha. O sistema aquífero orienta-se segundo uma faixa NW-SE desde Ferreira do Alentejo até Serpa.

Os principais eixos rodoviários de acesso a Beja são, vindo do litoral Norte, a Auto-Estrada A1/Auto-Estrada A2/Itinerário Principal IP8 (seguindo pela Estrada Nacional 206 para Serpa) e vindo do Sul a Auto-Estrada A22/Auto-Estrada A2/Itinerário Principal IP2 (Itinerário Principal IP8 para Ferreira do Alentejo e Estrada Nacional 206 para Serpa). Pelo interior Norte os eixos rodoviários mais importantes são o Itinerário Principal IP2/Auto-Estrada A23/Itinerário Principal IP2 (para Ferreira do Alentejo toma-se o Itinerário Principal IP8 e para Serpa a Estrada Nacional 206).

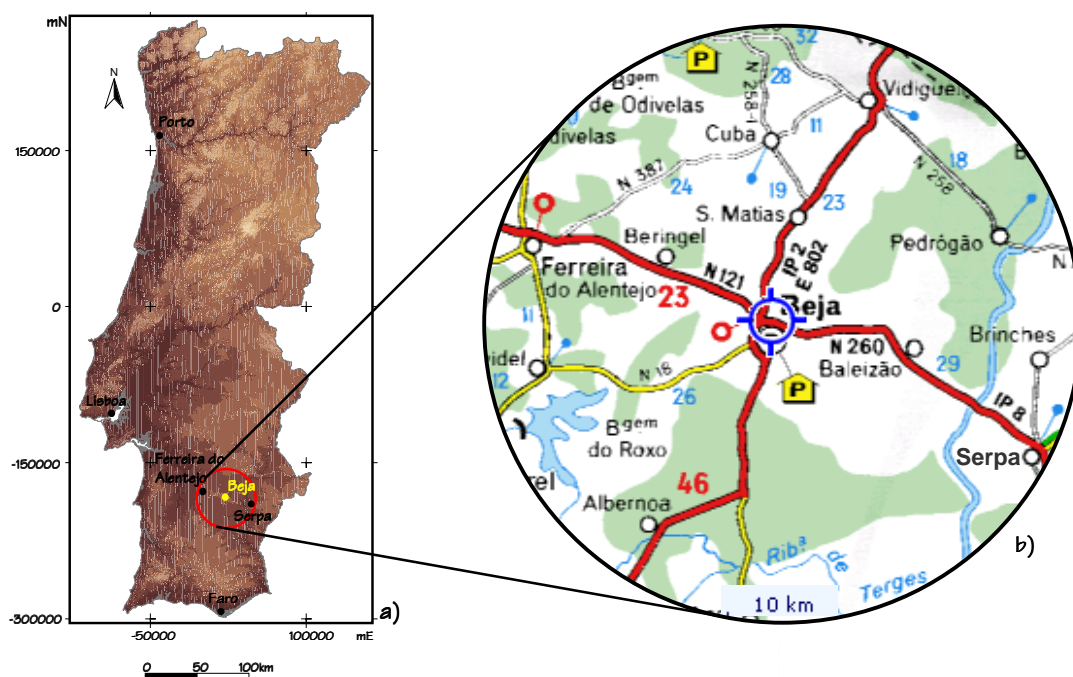


Figura 1.6 – Localização geográfica da área de estudo de Beja (adaptado de Atlas do Ambiente (a), W 7 e de Viamichelin (b), W 8).

### 1.5.2. Enquadramento Social

Segundo os dados do INE (2005, W 6), o distrito de Beja é constituído por 14 concelhos. Este distrito abrange uma área de 10260 km<sup>2</sup> e apresentava uma população de 161211 habitantes, resultando numa densidade populacional de 15,7 hab.km<sup>-2</sup>. Por sua vez, os concelhos abrangidos pelo sistema aquífero dos gabros de Beja, Ferreira do Alentejo, Beja e Serpa, apresentam uma área de 646,8 km<sup>2</sup>, 1138,7 km<sup>2</sup> e 1103,7 km<sup>2</sup>, respectivamente. O número de habitantes era de, e segundo a mesma ordem, 8682, 35035 e 16307, correspondendo a densidades populacionais de 13,4 hab.km<sup>-2</sup>, 30,8 hab.km<sup>-2</sup> e 14,8 hab.km<sup>-2</sup>, respectivamente. O número de habitantes do sexo feminino era sempre superior ao número de habitantes do sexo masculino. Entre 1991 e 2001 todos os concelhos apresentaram uma taxa de crescimento negativa, registando-se a taxa mais baixa em Ferreira do Alentejo com -10,6%, seguindo-se Serpa com uma taxa de -6,7% e depois Beja com uma percentagem muito próxima de zero (-0,2%). O índice de envelhecimento seguia a mesma tendência, isto é, Ferreira de Alentejo era o concelho que apresentava o índice mais elevado (194). Beja apresentava um índice mais baixo (141) e

Serpa um valor de 175,6. Na figura 1.7 resumem-se os principais indicadores demográficos para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa.

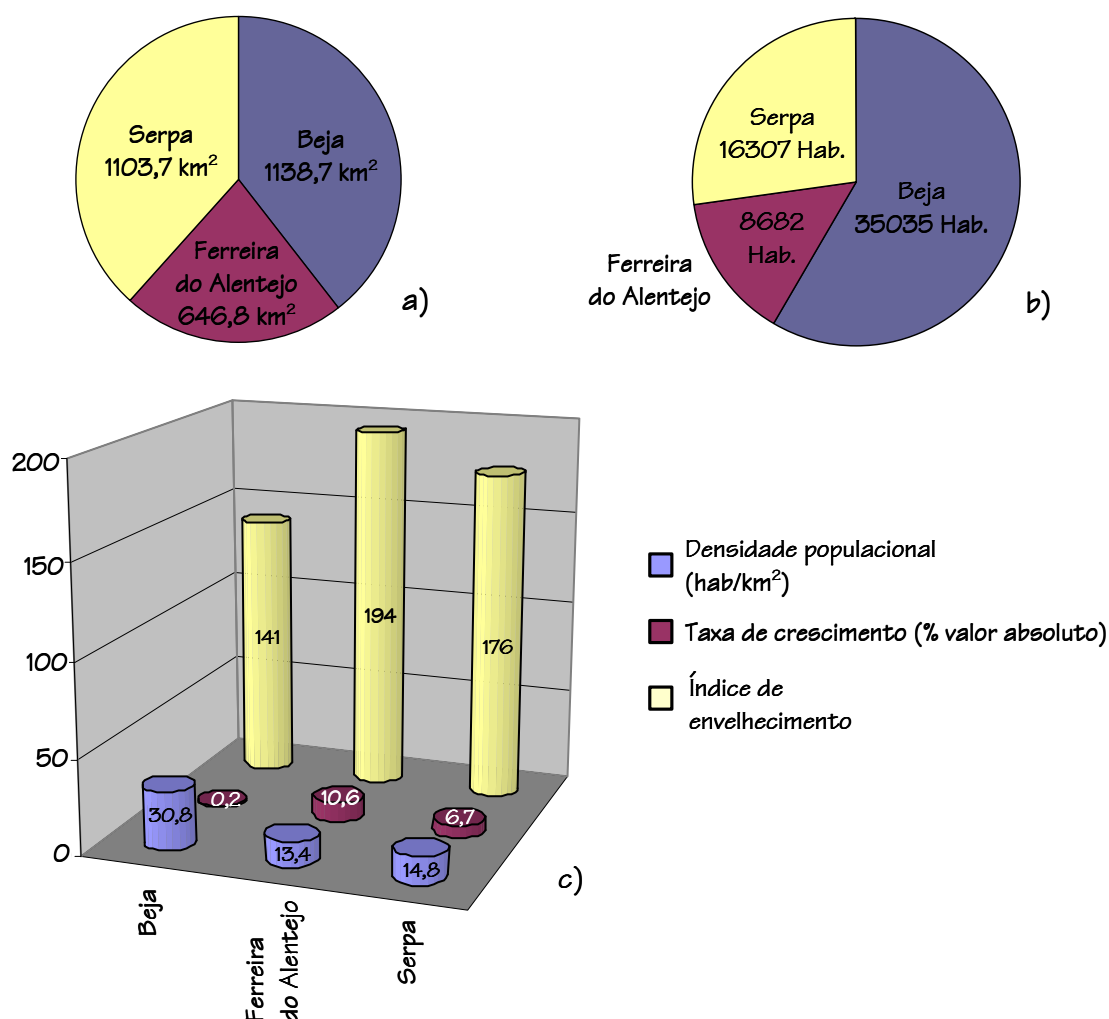


Figura 1.7 – Principais indicadores demográficos para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa. (a) Área dos concelhos, (b) Número de habitantes e (c) densidade populacional, taxa de crescimento e índice de envelhecimento (Fonte: INE, 2005 – W 6).

No que respeita às faixas etárias, o concelho de Beja caracterizava-se por apresentar o maior número de residentes na faixa etária dos 25 aos 49 anos de idade (6163 homens e 6112 mulheres totalizando 12275 indivíduos) (figura 1.8). Seguiam-se a faixa etária dos habitantes com idades superiores a 65 anos (7175), com o número de mulheres (4248) a superar largamente o número de homens (2927), a faixa etária 50 – 64 (5997 residentes), 0 – 14 (5073 indivíduos) e, finalmente, dos 15 aos 24 anos de idade (4524 habitantes). Relativamente aos concelhos de Ferreira do Alentejo e Serpa, a

ordem era a mesma, mas com totais inferiores relativamente ao concelho de Beja (figuras 1.8 e 1.9). Assim, na faixa etária 25 – 49 anos Ferreira do Alentejo perfazia 2828 indivíduos, enquanto que Serpa totalizava 5390 indivíduos. Os residentes com mais de 65 anos correspondiam a 25 e 24% do total da população de Ferreira do Alentejo e Serpa, respectivamente (2159 e 3932 habitantes). As restantes faixas etárias (50 – 64, 0 – 14 e 15 – 24) totalizavam, respectivamente para Ferreira do Alentejo e Serpa os seguintes valores: 1518 e 2750, 1108 e 2286, 1077 e 1947.

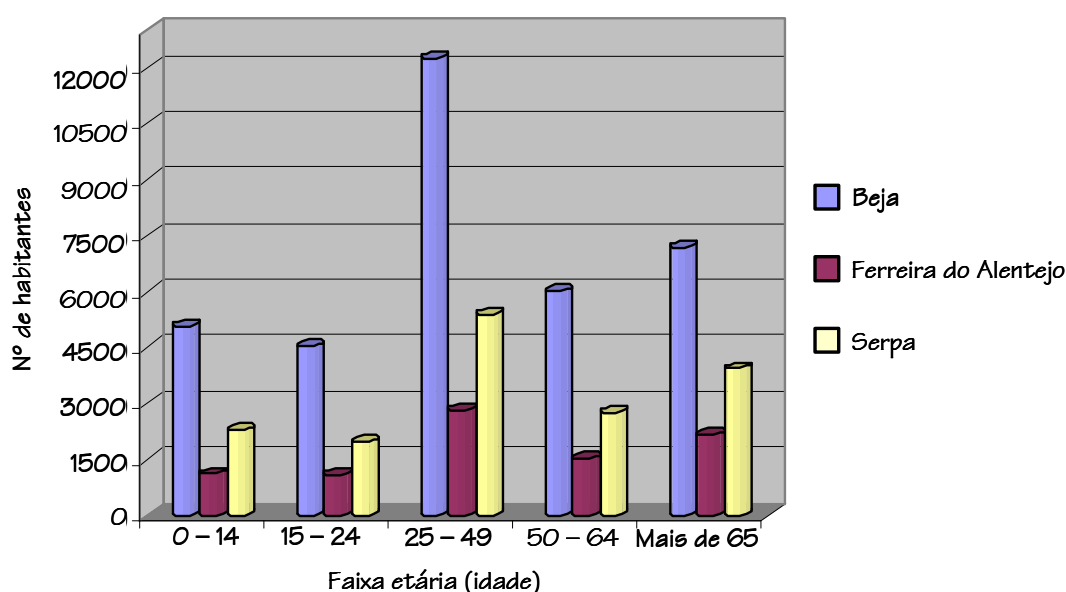


Figura 1.8 – Número total de residentes segundo grupos etários para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa (Fonte: INE, 2005 – W 6).

Relativamente ao abastecimento de água à população, os dados do INE (2005, W 6) indicam que nos três concelhos as Câmaras Municipais e os Serviços Municipalizados foram responsáveis pela totalidade do volume de água captado. O concelho de Beja era o único onde o abastecimento de água da rede pública servia a totalidade da população. Em 2002, nos concelhos de Ferreira do Alentejo e Serpa a percentagem de população abastecida com água da rede pública atingia os 97 e os 87%, respectivamente. Beja e Serpa exploravam água superficial ( $3321 \times 10^3$  e  $372 \times 10^3 \text{ m}^3$ ) e subterrânea ( $1134 \times 10^3$  e  $695 \times 10^3 \text{ m}^3$ ). No concelho de Ferreira do Alentejo a água explorada tinha unicamente origem subterrânea e o caudal captado em 2002 atingiu os  $706 \times 10^3 \text{ m}^3$  (INE, 2005 – W 6).



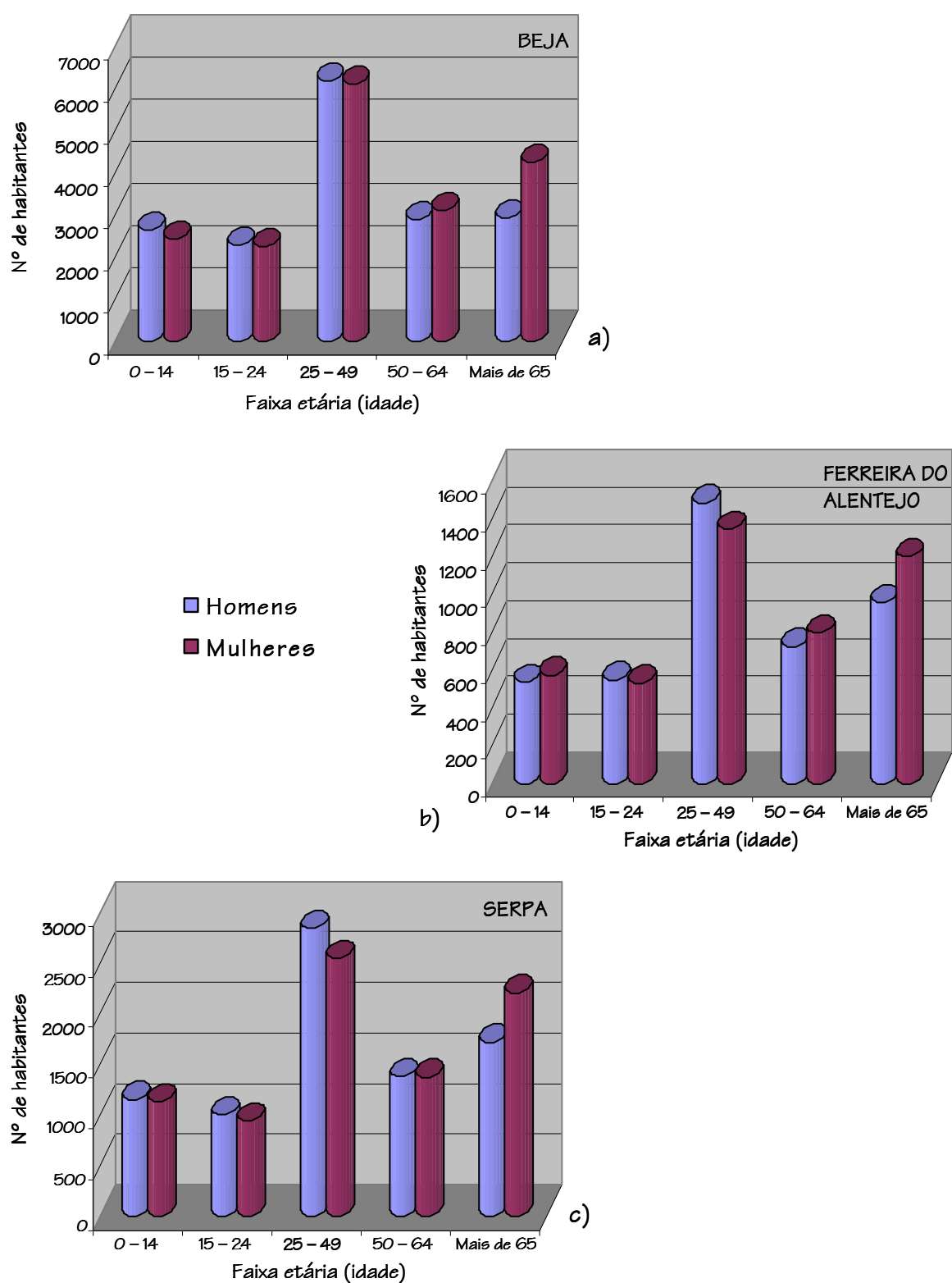


Figura 1.9 – Número total de residentes segundo grupos etários e sexo para os concelhos de Beja (a), Ferreira do Alentejo (b) e Serpa (c) (Fonte: INE, 2005 – W 6).

No que respeita ao tratamento dos efluentes produzidos, as Câmaras Municipais e os Serviços Municipalizados de Beja e Serpa foram as entidades responsáveis pelos volumes tratados. Para Ferreira do Alentejo, o INE (2005, W 6) não disponibilizava os respectivos dados. Segundo o mesmo instituto, no caso de Beja a razão caudal captado/caudal tratado atingia quase 75% ( $3321 \times 10^3 \text{ m}^3$  num total de  $4455 \times 10^3 \text{ m}^3$ ), enquanto que em Serpa essa mesma razão não ia além dos 35% ( $372 \times 10^3 \text{ m}^3$  em  $1067 \times 10^3 \text{ m}^3$ ). Na figura 1.10 apresentam-se graficamente as percentagens de habitantes servidos pela rede pública, os volumes totais captados e origem da água abastecida nos três concelhos.

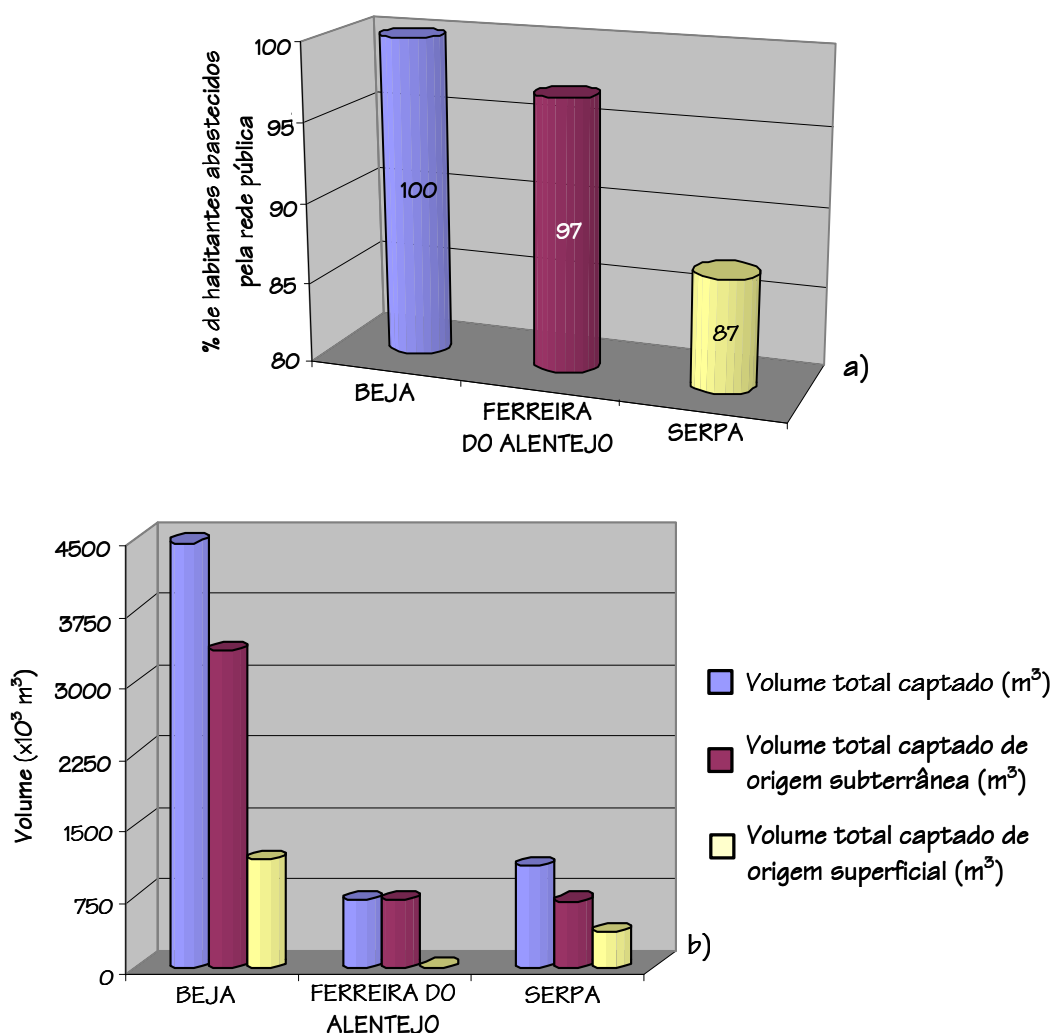


Figura 1.10 – Percentagem de residentes abastecidos pela rede pública (a) e volumes totais de água captada e sua origem (b) para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa (Fonte: INE, 2005 – W 6).

O concelho de Beja caracterizava-se por ter 100% da sua população abrangida pelos sistemas de drenagem e tratamento de águas residuais. Naquele concelho produziu-se um volume total de efluentes de  $1875 \times 10^3 \text{ m}^3$ . Cerca de 87% ( $1630 \times 10^3 \text{ m}^3$ ) tiveram origem residencial e em serviços, enquanto que os restantes 23% ( $245 \times 10^3 \text{ m}^3$ ) tiveram origem na indústria. A totalidade do volume produzido sofria tratamento antes de ser lançada no meio ambiente. Em Ferreira do Alentejo somente 3% da população não era servida com sistemas de drenagem de águas residuais e com estações de tratamento. Os efluentes com origem residencial e nos serviços contribuíram com  $316 \times 10^3 \text{ m}^3$ , enquanto que o sector industrial originou, em 2002,  $41 \times 10^3 \text{ m}^3$ , totalizando  $357 \times 10^3 \text{ m}^3$ . Também para este concelho a totalidade do volume de efluentes produzidos sofreu tratamento. No concelho de Serpa cerca de 87% dos residentes eram abrangidos por sistemas de drenagem de águas residuais e menos de metade da população (47%) era servida com estações de tratamento de águas residuais. A indústria produziu uma fracção ínfima do volume total de águas residuais ( $8 \times 10^3 \text{ m}^3$  num total de  $330 \times 10^3 \text{ m}^3$ ), sendo o restante de origem residencial e serviços. As estações de tratamento eram responsáveis pelo tratamento de cerca de 70% dos efluentes produzidos. As figuras 1.11 e 1.12. resumem os dados relativos à drenagem e tratamento de águas residuais.

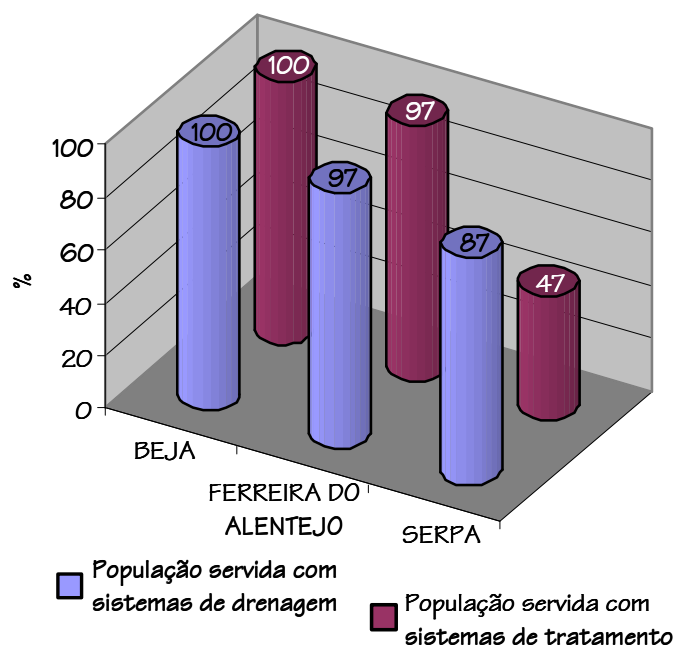


Figura 1.11 – Percentagem de residentes servidos com sistemas de drenagem e tratamento de águas residuais para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa (Fonte: INE, 2005 – W 6).

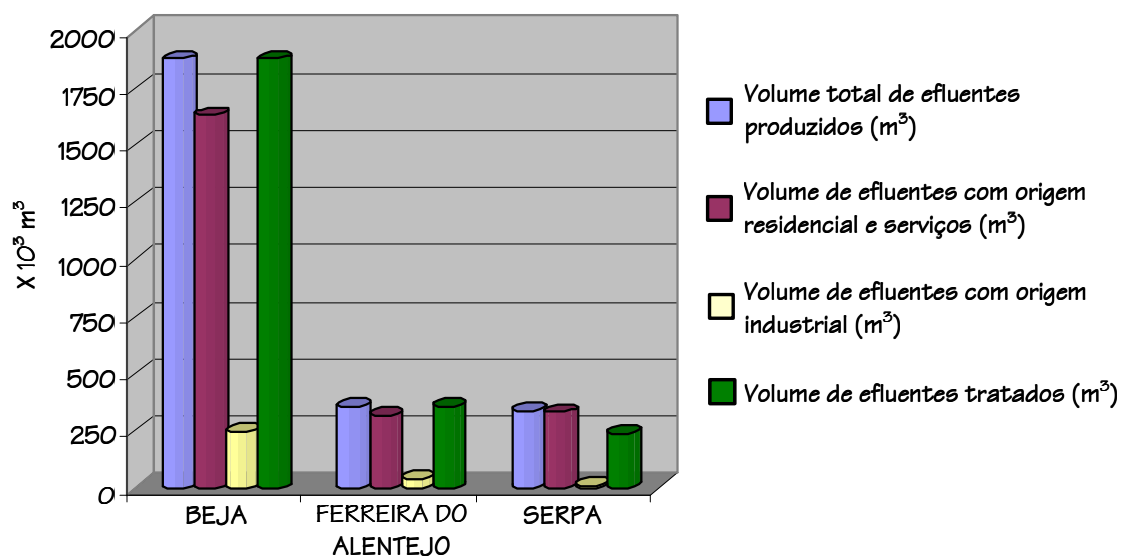


Figura 1.12 – Volumes e origem de efluentes produzidos e tratados para os concelhos de Beja, Ferreira do Alentejo e Serpa (Fonte: INE, 2005 – W 6).

### 1.5.3. Enquadramento Económico

De acordo com os dados da DREAL, 2005 (W 9), o distrito de Beja apresentava 715 estabelecimentos industriais em laboração. Dos três concelhos em estudo, o de Beja era aquele que, como seria de esperar, apresentava um maior número de estabelecimentos no sector industrial, contabilizando um total de 119 unidades fabris. O concelho de Serpa possuía 67 estabelecimentos, enquanto que o de Ferreira do Alentejo possuía 53.

O concelho de Beja caracterizava-se por apresentar uma forte componente económica associada ao sector terciário (71% das sociedades existentes). As actividades que mais se destacavam eram o comércio por grosso e a retalho e o sector do alojamento e da restauração. Os serviços relacionados com transportes, banca e finanças e actividades imobiliárias tinham também alguma expressão. O sector primário era o segundo mais importante, com uma percentagem de sociedades de 15,6%. A agricultura, produção animal, caça e silvicultura eram as actividades com maior expressão no concelho de Beja. No sector secundário, com cerca de 13% das sociedades existentes, somente a indústria de transformação e a construção é que tinham significado económico (Santos, 2005). No que respeita à população economicamente activa, o concelho de Beja apresentava um valor de 16692 indivíduos, estando empregados cerca de 91% (15178

habitantes). O maior número de indivíduos empregados (11757) concentrava-se em actividades relacionadas com a construção e obras públicas e prestação de serviços. A agricultura, silvicultura, caça, a indústria transformadora e electricidade, gás e água envolviam um total de 2213 trabalhadores. Uma pequena percentagem de trabalhadores (7%) estava empregada em actividades mal definidas (INE, 2005 – W 6).

No concelho de Ferreira do Alentejo a percentagem de sociedades relacionadas com o sector terciário dominava (62%). O sector primário englobava pouco mais do que 1/4 das sociedades existentes neste concelho (26%), enquanto que as sociedades directamente relacionadas como sector secundário totalizavam cerca de 12%. Com uma população economicamente activa de 3797 indivíduos, 3403 destes estavam empregados, significando uma taxa de emprego de quase 90%. As actividades que empregavam o maior número de pessoas eram a construção e obras públicas, comércio por grosso e a retalho e restauração, transportes e comunicações, banca e serviços financeiros e, finalmente, serviços prestados à colectividade, serviços sociais e pessoais. Em 2001 um total de 1789 indivíduos estavam empregados nas actividades anteriormente descritas. As actividades mal definidas contabilizavam um total de 850 empregados, enquanto que 760 indivíduos estavam afectos a actividades relacionadas com a agricultura, silvicultura e caça, indústria extractiva e transformadora e electricidade, gás e água.

Nas últimas décadas o tecido económico do concelho de Serpa sofreu uma alteração bastante significativa na sua estrutura sectorial, marcada pelo predomínio da actividade agrícola (quer no que se refere à produção, quer no que diz respeito a algumas actividades de comercialização e de transformação). Cerca de 20% das empresas e sociedades em actividade no concelho estavam ligadas ao sector primário (as culturas principais são o olival, a vinha e o cereal para grão), 22% estavam ligadas ao sector secundário (fundamentalmente à indústria transformadora e construção) e 58% ao sector terciário. Este era o concelho com maior taxa de desemprego, segundo os dados de 2001 disponibilizados pelo INE (2005, W 6). De um universo de 7099 indivíduos considerados como economicamente activos, somente 5930 estavam empregados,

significando uma taxa de desemprego de 16%. Depois de Ferreira do Alentejo, Serpa era o concelho com maior taxa de empregados afectos a actividades mal definidas (23%). As actividades relacionadas com a agricultura, silvicultura e caça, indústria extractiva e transformadora e electricidade, gás e água englobavam um total de 1227 trabalhadores (representando cerca de 21% das pessoas empregadas) e a construção e obras públicas, comércio por grosso e a retalho e restauração, transportes e comunicações, banca e serviços financeiros e serviços prestados à colectividade, serviços sociais e pessoais eram actividades responsáveis pelo emprego de 3355 indivíduos.



## 2. Enquadramento Geológico e Fisiografia

Os sistemas aquíferos estudados neste trabalho reportam-se a diferentes áreas do país e também a diferentes contextos geológicos. Os seis sistemas aquíferos escolhidos localizam-se em duas das quatro unidades hidrogeológicas de Portugal Continental (Figura 2.1).

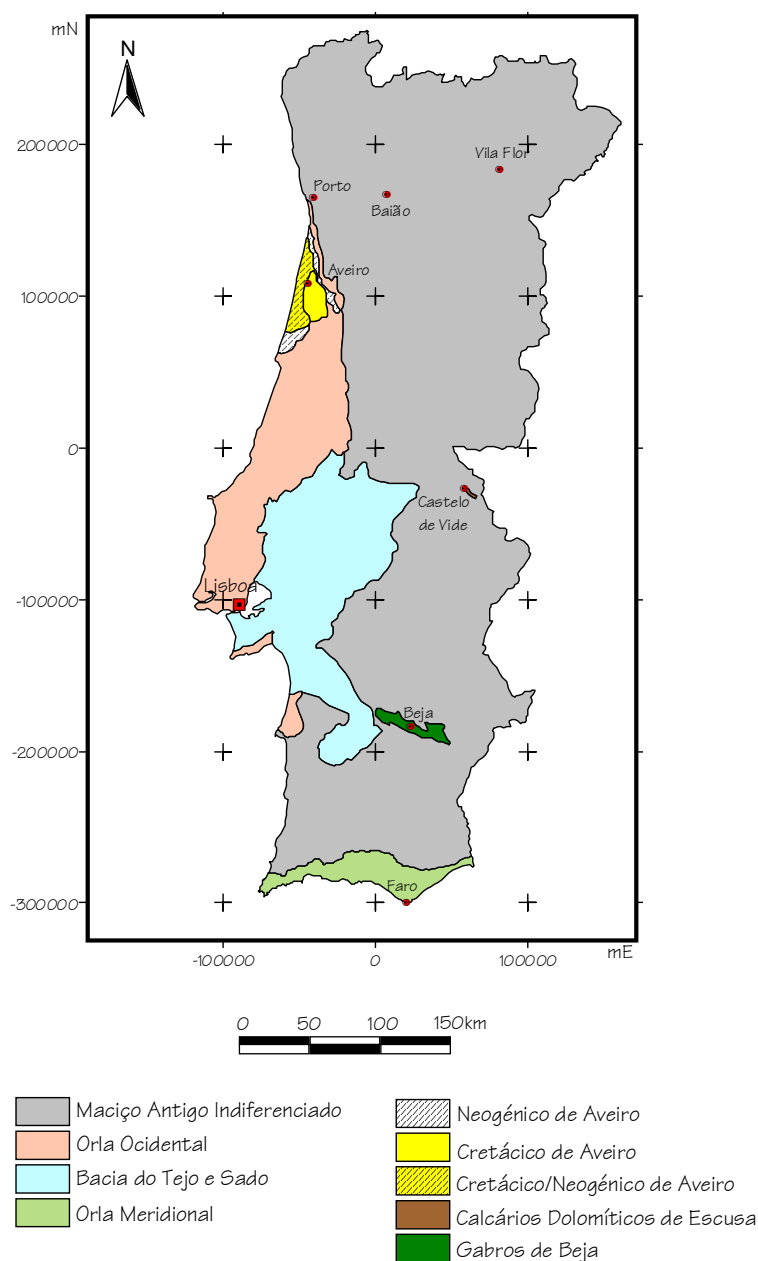


Figura 2.1 – Unidades hidrogeológicas e localização dos sistemas aquíferos estudados (adaptado de SNIRH, 2004 – W10).



Desta maneira, o Maciço Antigo engloba os sistemas Maciço Antigo Indiferenciado na zona de Vila Flor e de Baião, os Calcários Dolomíticos de Escusa e os Gabros de Beja, enquanto que o Cretácico e o Neogénico de Aveiro inserem-se na Orla Ocidental.

O Maciço Antigo (Hispérico ou Ibérico) é a unidade geológica que ocupa a maior extensão em Portugal, sendo essencialmente constituído por rochas eruptivas e metassedimentares. As litologias correspondentes àqueles tipos de rochas são habitualmente designadas, num contexto hidrogeológico, por rochas cristalinas ou rochas duras, ou ainda por rochas fracturadas ou fissuradas. Em termos gerais podem considerar-se como materiais com escassa aptidão hidrogeológica, sendo, por isso, pobres em recursos hídricos subterrâneos. No entanto, apesar deste facto, este tipo de rocha desempenha um papel importante em termos de abastecimento de água potável para consumo humano e para regadio (Almeida *et al.*, 2000a).

Da diversidade de litologias existentes no Maciço Antigo, somente se caracterizarão com mais pormenor aquelas existentes nas envolventes do Maciço Antigo Indiferenciado na zona de Vila Flor e de Baião, dos Calcários Dolomíticos de Escusa e dos Gabros de Beja.

No que respeita à Orla Ocidental, e de acordo com Almeida *et al.* (2000b), os terrenos que constituem esta unidade depositaram-se numa bacia sedimentar cuja abertura coincide com os primeiros estádios de abertura do Atlântico. Estão presentes várias formações, sendo a mais antiga a Formação dos Grés de Silves, enquanto que as mais recentes pertencem ao Neogénico, representado por depósitos de praia, terraços, dunas e aluviões. Sob o ponto de vista hidrogeológico, a Orla Ocidental é caracterizada pela existência de vários sistemas aquíferos importantes relacionados com formações calcárias e detríticas. Embora existam dois tipos de sistemas aquíferos, se os caracterizarmos quanto ao tipo de circulação de água subterrânea – os cársicos e os porosos, neste trabalho focar-se-ão duas litologias pertencentes a aquíferos do segundo tipo: o arenito de Mamodeiro pertencente ao Cretácico e os depósitos de praias antigas e de terraços fluviais do Neogénico, ambos em Aveiro.

Relativamente à fisiografia, Teixeira (1981) e Teixeira & Gonçalves (1980) referem que Portugal caracteriza-se por não apresentar grandes relevos (72% da área do país corresponde a altitudes inferiores a 400m), havendo um contraste entre as regiões setentrional e meridional, separadas pela cordilheira central. A região meridional caracteriza-se por terras baixas, grandes planuras e depressões extensas, em que aproximadamente 62% desta área corresponde a terrenos de altitude inferior a 200m. No Norte, pelo contrário, as regiões compreendem, sensivelmente, 49% de terras com altitudes superiores a 400m, enquanto que 29% dos terrenos existentes apresentam cotas inferiores a 200m. No entanto, e contrastando com o que foi dito, existem depressões extensas, quase todas de origem tectónica.

De acordo com os mesmos autores, a rede hidrográfica é densa e os vales são, regra geral, encaixados. A direcção geral dos cursos de água é NE-SW ou ENE – WSW, com as excepções a centrarem-se nos rios Sado, Mira e Guadiana.

Em termos climáticos o território português é influenciado por forte acção do oceano Atlântico, e apesar da extensão de Portugal Continental ser relativamente pequena, o país tem um clima que varia significativamente de região para região e de local para local. Assim, as regiões litorais do Norte são acentuadamente húmidas e as do interior e Sul estão sujeitas à influência mediterrânica, facto que provoca contrastes climáticos entre o Norte e o Sul, o litoral e o interior. As principais causas desta variação são o relevo, a latitude, a distância ao mar e, para as regiões da faixa litoral, a orientação dominante da linha de costa (Teixeira & Gonçalves, 1980).

Neste capítulo caracterizar-se-ão pormenorizadamente os sistemas aquíferos anteriormente referidos e seleccionados para este estudo. Esta caracterização, que será realizada de Norte para Sul do país, englobará não só as vertentes geológica (onde se fará referência à componente tectónica) e hidrogeológica de cada sistema, mas também a fisiografia (ponto que englobará uma pequena caracterização da bacia hidrográfica e a apresentação dos dados climáticos e dos diferentes tipos de solo) das áreas envolventes onde cada sistema aquífero se insere.

## 2.1. Vila Flor – Maciço Antigo Indiferenciado

### 2.1.1. Geologia

O local de estudo situa-se no NE português, na Zona Centro – Ibérica, um pouco a Norte de Vila Flor. A unidade amostrada, a Formação Filito-Quartzítica, integra-se no Complexo Alóctone Inferior e, dentro deste, faz parte do Carreamento Menor.

Na zona abrangida pela figura 2.2 está presente não só o Carreamento Menor, mas também o Carreamento Maior, pertencente ao Complexo Parautóctone.

O Complexo Alóctone Inferior sobrepõe-se ao Complexo Parautóctone e em termos litológicos destacam-se as seguintes unidades (Pereira, 2000):

#### Pliocénico Superior

- Depósitos conglomeráticos de matriz essencialmente lutítica;

#### Silúrico

- Complexo Vulcano – Silicioso;

#### Ordovícico Superior

- Formação Filito – Quartzítica;

#### Silúrico Superior

- Formação dos Quartzitos Superiores;

#### Silúrico Inferior

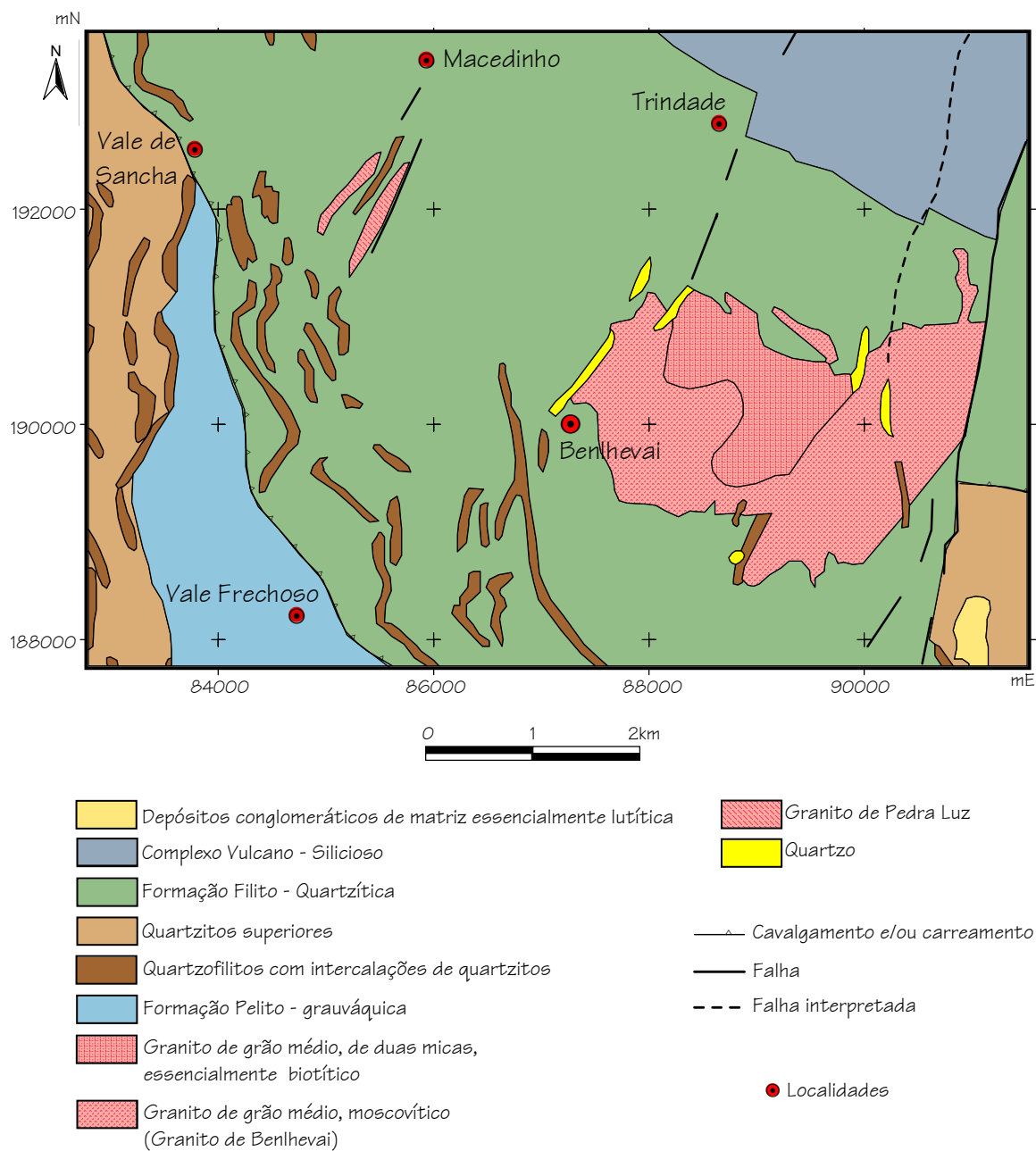
- Formação Pelito – Grauváquica;

#### Rochas Granitóides

- Granito de grão médio, de duas micas, essencialmente biotítico;
- Granito de grão médio, moscovítico (Granito de Benlhevai);
- Granito de Pedra Luz.

} Complexo Alóctone Inferior

} Complexo Parautóctone



**Figura 2.2 – Esboço geológico do Maciço Antigo Indiferenciado a Norte de Vila Flor (adaptado da Carta Geológica 1:200000, Folha 2. Pereira, 2000).**

Os depósitos conglomeráticos de matriz essencialmente lutítica suportam clastos subangulosos bem como argilas ilito – cauliníticas.

O Complexo Vulcano – Silicioso é representado pelos xistos hematíticos (borra de vinho), xistos cloríticos com intercalações, do topo para a base, de metacalcários,

“cherts” e liditos, metavulcanitos intermédio – básicos, pórfiros e metavulcanitos ácidos, intrusões diabásicas e metavulcanitos ácidos, bem como metavulcanitos hiperalcalinos.

A Formação Filito – Quartzítica caracteriza-se pela presença de quartzofilitos e xistos com intercalações de quartzitos e intrusões de metavulcanitos ácidos e básicos. Pereira *et al.* (2000) mencionam que esta unidade é uma sequência negativa iniciada por filitos sericíticos a que se sucedem filitos siliciosos, quartzofilitos e, a topo, litologias mais grosseiras onde se identificam quartzitos de grão fino a médio, quartzograuvaques e também alternâncias de quartzitos xistóides laminados. A associação paragenética representativa dos termos pelíticos é quartzo + albite + moscovite  $\pm$  biotite verde  $\pm$  clorite, enquanto que nos termos mais psamíticos encontra-se uma associação representada por quartzo + plagioclase (10% An) + moscovite  $\pm$  clorite  $\pm$  granada. Entre os componentes subordinados mais importantes identificam-se óxidos de ferro e titânio, hematite, sulfuretos, limonite, esfena, zircão e turmalina. As intrusões básicas e ácidas que por vezes ocorrem correspondem aos canais de alimentação do vulcanismo.

Trata-se de uma unidade azóica, mas a presença abundante de quartzitos na sequência, embora muito diferentes do Quartzito Armoricano da base do Ordovícico, pode ter alguma correlação com os quartzitos quer do Caradociano, quer da base do Silúrico. Esta é a razão para se atribuir a esta unidade uma idade provisória de transição entre o Ordovícico e o Silúrico (*ibidem*).

A Formação dos Quartzitos Superiores apresenta como litologias dominantes não só quartzitos xistóides, mas também quartzofilitos com intercalações de quartzitos.

No que respeita à Formação Pelito – Grauvaquica, estão presentes xistos cinzentos com intercalações de xistos negros, ampelitos e liditos e alternâncias de pelitos, psamitos, grauvaques e tufos vulcânicos.

A presença de rochas granitóides na área apresentada na figura 2.2 está assegurada por três litologias: um granito de grão médio, de duas micas, essencialmente biotítico, o granito de Benlhevai e o granito de Pedra Luz.

Filões de quartzo estão presentes nas imediações da intrusão granítica existente na referida área de estudo.

A caracterização tectónica da zona de estudo tornou-se difícil devido à inexistência de carta geológica 1:50.000 respeitante à área em questão (Folha 11 – A). Para além disso, a Folha 11 – B (Mogadouro) não tem a respectiva notícia explicativa publicada, enquanto que a Folha 11 – C (Torre de Moncorvo) não engloba a litologia amostrada (Formação Filito – Quartzítica). Por este facto, a componente tectónica será descrita com base na Folha 7 – D (Macedo de Cavaleiros) e num contexto mais geral.

A tectónica da zona de estudo obedece a um modelo de “thrust system” e enquadra-se num esquema mais vasto. A estrutura deste importante segmento da cadeia Varisca resume-se a um empilhamento de unidades que, em síntese e do topo para a base, compreendem: o Complexo Alóctone Superior, o Complexo Ofiolítico, o Complexo Alóctone Inferior e o Complexo Parautóctone (Pereira *et al.*, 2000).

No Complexo Alóctone Inferior a primeira fase de deformação Varisca ( $D_1$ ) gera macrodobras cujas charneiras se vão tornando paralelas ao contorno sub-circular do Complexo Ofiolítico. Por sua vez, as dobras  $D_2$  apresentam a mesma distribuição curva e encontram-se particularmente desenvolvidas na proximidade dos carreamentos quer da base, quer do topo (*ibidem*).

Os mesmos autores referem que em termos estruturais a Formação Filito – quartzítica é essencialmente afectada na fase  $D_1$  Varisca, com xistosidade  $S_1$  orientada, regra geral, segundo WNW.  $D_2$  originou dobras poliaxiais e policlinais com xistosidade  $S_2$  associada que em várias situações retranspõe  $S_1$ .

### 2.1.2. Hidrogeologia

No que respeita à hidrogeologia, alguns trabalhos têm sido realizados em rochas fracturadas em Trás-os-Montes, assinalando-se os de Carvalho (1991), Pacheco (1995), Pereira (1999), Pereira & Almeida (1994, 1995, 1997a, 1997b). No entanto, estes trabalhos ou têm um carácter geral ou não se reportam à zona agora estudada, mas sim

a outras áreas de Trás-os-Montes. Por este motivo, e uma vez que os trabalhos de Pereira (1999) e Pereira & Almeida (1994, 1995, 1997a, 1997b) são aqueles que foram realizados nas proximidades da área de estudo, este descritor será fundamentalmente baseado nos trabalhos dos referidos autores.

O Maciço Antigo Indiferenciado na região de Trás-os-Montes Oriental caracteriza-se por ser um meio que apresenta porosidade dupla, ou seja a circulação de água realiza-se através dos poros intergranulares originais (ou resultantes da alteração das rochas) e através das descontinuidades existentes, como por exemplo planos de xistosidade ou de fractura.

Os estudos realizados por Pereira (1999) e Pereira & Almeida (1997b) sobre ensaios de caudal realizados nas litologias mais comuns na zona de Mirandela concluíram que o caudal médio nos xistos rondava os  $1,5 \text{ l.s}^{-1}$ . O mesmo estudo indica que os valores relativos à transmissividade (T) (estimados a partir de 10 ensaios de bombagem) variam entre 3,5 e  $36 \text{ m}^2.\text{dia}^{-1}$  e que o coeficiente de armazenamento (S) dos blocos é sempre superior aos das fracturas, com valores médios de  $1,15 \times 10^{-2}$  e  $1,37 \times 10^{-3}$ , respectivamente. Almeida *et al.* (2000a) fazem, no entanto, uma ressalva, afirmando que estes dados de base têm um significado particular por se terem utilizado todas as sondagens para prospecção de água executadas no concelho de Mirandela, onde se incluem aquelas que foram consideradas como improdutivas.

Pereira (1999) calculou uma taxa de infiltração média (utilizando vários métodos) da ordem dos 20%. Este valor algo elevado pode ser devido a dois factores: primeiro, o padrão de distribuição das chuvas é bastante disperso no tempo e a topografia é pouco acidentada; segundo, cerca de 70% da sub-bacia do rio Tua está coberta por formações xistosas e quartzíticas associadas a diversas estruturas tectónicas que contribuem para a fácil infiltração da água superficial.

Para a região de Trás-os-Montes, Carvalho *et al.* (2005) apresentam valores máximos de caudal de  $3,0 \text{ l.s}^{-1}$  (mediana de  $0,5 \text{ l.s}^{-1}$ ) e de transmissividade de  $63 \text{ m}^2.\text{dia}^{-1}$  (mediana  $2,3 \text{ m}^2.\text{dia}^{-1}$ ).

O Quadro 2.1 resume os principais parâmetros hidráulicos para o Maciço Antigo Indiferenciado na zona onde foram realizados os trabalhos anteriormente mencionados.

**Quadro 2.1 – Resumo dos parâmetros hidráulicos do Maciço Antigo Indiferenciado em Mirandela (Pereira, 1999; Pereira & Almeida, 1997b).**

Parâmetro Hidráulico	Valores
Transmissividade	3,5 a 36 m <sup>2</sup> .dia <sup>-1</sup>
	63 m <sup>2</sup> .dia <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Coeficiente de armazenamento	1,15 x 10 <sup>-2</sup> <sup>b</sup>
	1,37 x 10 <sup>-3</sup> <sup>c</sup>
Caudal médio (em xistos)	1,5 l.s <sup>-1</sup>
Caudal (em metassedimentos)	3,0 l.s <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Taxa de infiltração média	20%

<sup>a</sup>Valor máximo (Carvalho *et al.*, 2005); <sup>b</sup>Dos blocos; <sup>c</sup>Das fracturas.

### 2.1.3. Fisiografia

Como parte integrante da Meseta Ibérica, a zona de estudo está protegida da influência marítima através de cadeias montanhosas, de onde se destacam as serras Marão – Alvão, Serra da Padrela e Serra de Bornes. A zona a Norte de Vila Flor localiza-se na Terra Quente Transmontana que corresponde às depressões de Mirandela e da Vilariga. Entre estas duas depressões encontra-se a área de estudo.

#### 2.1.3.1. Bacia Hidrográfica

A sub-bacia do rio Tua é uma das maiores sub-bacias do rio Douro. Com uma área de 3122km<sup>2</sup>, esta bacia está delimitada a Este pela sub-bacia do rio Sabor, a Sul pelo Vale do Douro e a Oeste pelas sub-bacias dos rios Pinhão e Tâmega. O limite Norte é marcado por Espanha (PBH Rio Douro, 2001 – W 11).

O escoamento anual médio é de 316 mm.ano<sup>-1</sup>, 78% do qual se concentra no semestre húmido, sendo muito reduzido nos meses de Verão. A utilização de água está estimada em 72,4 hm<sup>3</sup>.ano<sup>-1</sup>, estando 94,1% desse valor associado à agricultura e agropecuária, 4,5% associado ao consumo humano e 1,4% à indústria (*ibidem*).



### 2.1.3.2. Dados Climáticos

Embora seja parte integrante da Terra Quente do Nordeste Transmontano, a zona de Vila Flor localiza-se na área de transição entre a Terra Quente e a Terra Fria Transmontanas. A primeira distingue-se da segunda por apresentar Invernos menos extensos e Verões mais secos associados a temperaturas extremas mais elevadas.

- Precipitação, evapotranspiração real e humidade do ar

No sítio de Internet do Instituto de Meteorologia (2003, W 12), os dados referentes à precipitação fornecidos pela estação de Vila Real (M – 33118 m; P – 181656 m) apresentam um total anual, para o ano hidrológico 2002/03, de 1390 mm. Os valores normais da média anual para a série 1941 – 1990 atingem os 1112 mm. De acordo com a carta de superfície do Atlas do Ambiente (W 13) referente à quantidade total de precipitação entre 1931 e 1960 (Anexo I, Fig. A1.1 a), verifica-se que a zona de Vila Flor se localiza numa área cuja precipitação varia entre os 800 e os 1000 mm, valores um pouco inferiores aos registados pela estação de Vila Real. O Quadro 2.2 resume os valores de precipitação para a estação meteorológica de Vila Real (Instituto de Meteorologia, 2004 – W 12).

**Quadro 2.2 – Valores de precipitação (em mm) para a estação meteorológica de Vila Real**  
(Fonte: Instituto de Meteorologia, 2004 – W 12).

Estação meteorológica	Ano 2002/03		Valores normais (1961/90) Média anual	Valores extremos	
	Total anual	Máximo diário		Mínimo	Máximo
Vila Real	1390	68	1112	14 <sup>a</sup>	170 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Valores mínimo e máximo durante o período compreendido entre 1961 e 1990.

Relativamente à evapotranspiração real e de acordo com a carta de superfície disponibilizada pelo Instituto do Ambiente (2004, W 14), os valores médios anuais referentes à quantidade de água devolvida à atmosfera variam entre 500 e 600 mm (Anexo I, Fig. A1.1 b).

No mesmo anexo é também disponibilizada a carta de superfície relativa aos valores médios da humidade do ar para a série 1931 – 1960 (Fig. A1.1 c). Da sua

observação conclui-se que este parâmetro varia entre 65 e 70%, valores que se podem considerar relativamente baixos (Atlas do Ambiente, 2004 – W 15).

- Temperatura

Os dados disponíveis referentes aos valores de temperatura para a estação meteorológica de Vila Real (disponibilizados pelo Instituto de Meteorologia, 2004 – W 16) indicam que a temperatura média anual para o ano 2002/03 não sofreu variações relativamente aos valores normais desse mesmo parâmetro para a série 1961/90. No que respeita aos valores extremos para o ano 2002/03, o Instituto de Meteorologia de Portugal não dispõe de informação no seu sítio de Internet. No Quadro 2.3 resumem-se os principais valores relativos a este parâmetro.

Quadro 2.3 – Valores de temperatura (em °C) para a estação meteorológica de Vila Real  
(Fonte: Instituto de Meteorologia, 2004 – W 16).

Estação meteorológica	Ano 2002/03	Valores normais (1961/90) Média anual	Valores extremos	
	Média anual		Mínimo	Máximo
Vila Real	13	13	-7 <sup>a</sup>	40 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Valores mínimo e máximo durante o período compreendido entre 1961 e 1990.

A comparação dos dados disponibilizados pelo Instituto de Meteorologia com os dados disponibilizados com o Instituto do Ambiente (2004, W 17) (Anexo I, Fig. A 1.1 d) permite constatar que não existem grandes diferenças relativamente à temperatura média anual para o período entre 1961 – 1990 (13 °C) e o período entre 1931 e 1961 (12,5 – 15 °C). Este mesmo instituto não apresenta a informação relativamente aos valores máximos e mínimos de temperatura e aos anos em que ocorreram.

- Vento

De acordo com os dados disponibilizados pela versão *online* do Atlas do Ambiente (2004, W 18) para a estação de Mirandela, verifica-se que períodos de calma (velocidade inferior a 2 km/h) e ventos do quadrante NW são os mais frequentes (34 e 32%, respectivamente). De entre os ventos do quadrante NW, 18% apresentam velocidades entre 6 e 21 km/h, 8% entre 2 e 6 km/h e 6% entre 21 e 51 km/h. Ventos do quadrante SW

contribuem com cerca de 12% para o total, enquanto que dos quadrantes W, SE e NE têm todos contribuições semelhantes (cerca de 7%). Ventos de N, S e E perfazem a totalidade.

- Solos e Vegetação

Os solos existentes na zona de Vila Flor caracterizam-se por ser do tipo litossolos éutricos (associados a luvisolos) sendo a maioria utilizada para fins florestais. Há, no entanto, algumas manchas de solos para fins agrícolas e complexos (Atlas do Ambiente, 2004 – W 19).

No que respeita ao tipo de paisagem, a zona de estudo caracteriza-se por ser do tipo meia encosta nordestina e policultura na terra quente transmontana (Atlas do Ambiente, 2004 – W 20). Da observação das cartas 1:25000 com o tipo de coberto vegetal dos solos fornecidas pelo Sistema Nacional de Informação Geográfica (SNIG, 2004 – W 21) podemos verificar que para a zona de Vila Flor verifica-se que predominam zonas de floresta com pinheiro bravo e sobreiro, bem como outros tipos de resinosas e folhosas. Manchas de olival e vegetação arbustiva baixa (matas) também estão presentes. Em termos de território agrícola, mistos de pomares, culturas anuais de sequeiro e vinha são os mais comuns. Zonas de tecido urbano (contínuo e descontínuo) são bastantes escassas mas ainda assim presentes (Atlas do Ambiente, 2004 – W 22).

## 2.2. Baião – Maciço Antigo Indiferenciado

### 2.2.1. Geologia

Na área agora em estudo, o Maciço Antigo Indiferenciado caracteriza-se pela presença de rochas eruptivas e, de acordo com Teixeira *et al.* (1967a), a zona de Baião compreende as seguintes unidades (Figura 2.3):

- Granito porfiróide de grão grosseiro;
- Granito porfiróide de grão médio a fino;
- Granito porfiróide de grão fino;

- Pequenas manchas de granito porfiróide de grão fino;
- Granodiorito;
- Filões de quartzo.

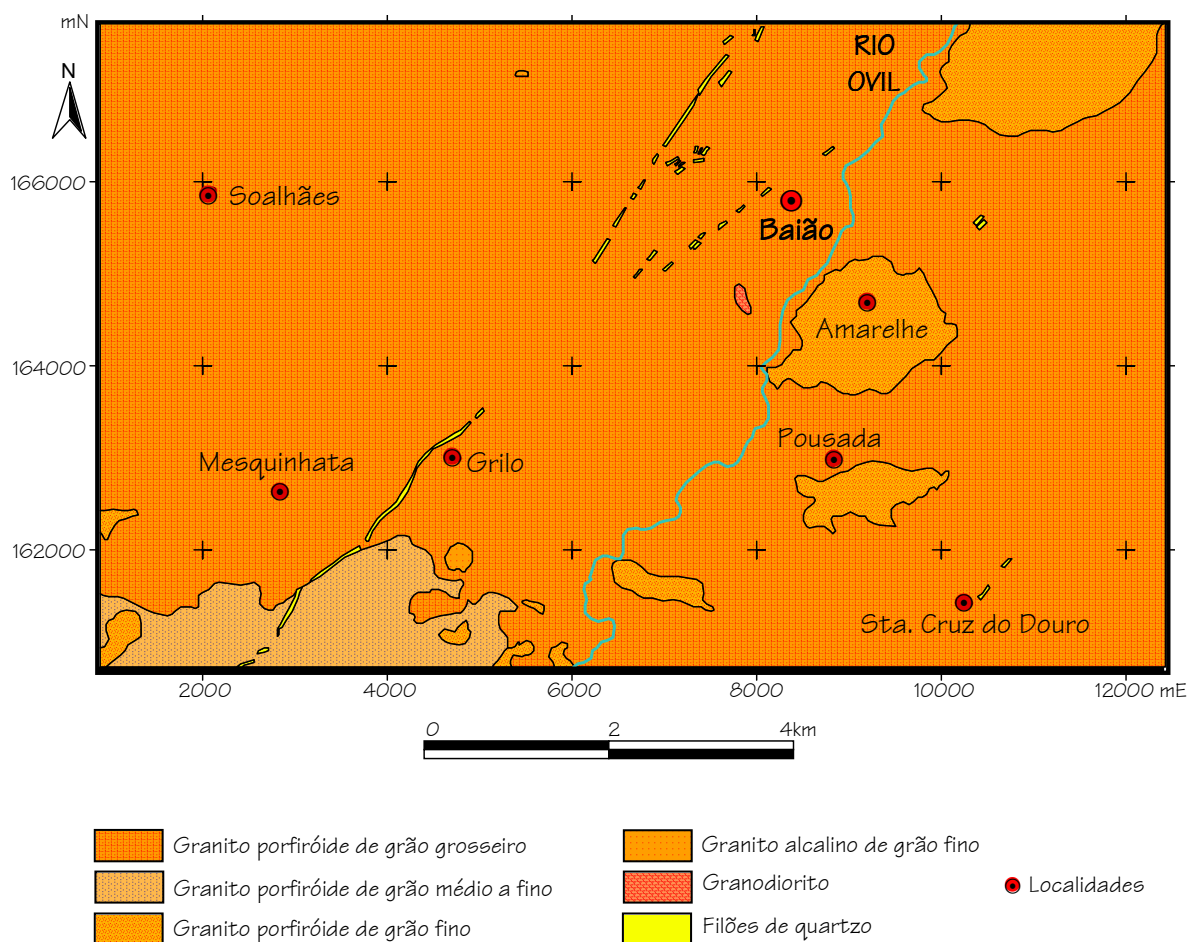


Figura 2.3 – Esboço geológico do Maciço Antigo Indiferenciado na zona de Baião (adaptado da Carta Geológica 1:50000, Folha 10 – C, Peso da Régua. Teixeira *et al.*, 1967b).

O granito porfiróide de grão grosseiro, de duas micas, mas predominantemente com biotite, ocupa quase toda a área estudada. Esta foi a litologia amostrada para este estudo e quando fresca esta rocha é leucomesocrática, possuindo uma cor azulada, observando-se muitos megacristais de feldspato. A biotite é abundante e ocorre em palhetas dispersas ou em pequenas concentrações. A rocha encontra-se, regra geral, muito alterada. A análise óptica indica que a rocha se pode classificar como um granito monzonítico com textura porfiróide, de base hipidiomórfica granular grosseira. É um

granito de duas micas, com predominância da biotite, com andaluzite, silimanite e turmalina. De entre os minerais mais abundantes encontram-se o quartzo, a microclina-pertite, a oligoclase e oligoclase-andesina, a biotite e a moscovite. Com menor frequência aparecem a micropertite, a albite ou albite-oligoclase e a microclina não pertitizada (Teixeira *et al.*, 1967a).

Segundo os mesmos autores, a alteração da biotite em clorite, rútilo acicular e esfena é frequente, sendo de assinalar, também, a transformação da biotite em moscovite. O quartzo e os feldspatos formam com frequência inter crescimentos mirmequíticos e micropegmatíticos.

Teixeira *et al.* (1967a) mencionam ainda que de entre os minerais acessórios figuram a apatite (o mais abundante), a alanite, o zircão, a andaluzite, a silimanite, o rútilo acicular, a turmalina (o menos abundante) e minerais metálicos (como por exemplo a magnetite.). No grupo dos minerais secundários encontram-se a caulinite, a sericite, a clorite, o rútilo acicular, ilmenite castanha, esfena e óxidos e hidróxidos de ferro.

Como o próprio nome sugere, o granito porfiróide de grão médio a fino é uma rocha de granularidade menor do que o granito porfiróide de grão grosseiro. É uma rocha leucomesocrática e os megacrístais de feldspato são menos abundantes e em muitos pontos a rocha parece tectonizada, estando muito alterada (Teixeira *et al.*, 1967a).

Quanto ao granito porfiróide de grão fino, e segundo os mesmos autores, este é biotítico com megacrístais que, regra geral, são pequenos e alongados. A composição mineralógica é calco-alcalina (monzonítica), mas nalguns casos evidencia-se tipicamente alcalina.

O granito alcalino de grão fino aparece como manchas no seio do granito porfiróide de grão grosseiro. É um granito de duas micas, muito pertítico e microclínico, considerando-se um granito alcalino-potássico (Teixeira *et al.*, 1967a).

A Oeste de Amarelhe pode observar-se uma pequena mancha de granodiorito, mais precisamente um tonalito (quartzo-diorito biotítico). É uma rocha escura, de grão médio a grosseiro, com quartzo, andesina e biotite (*ibidem*).

Quanto às rochas filonianas, na área representada na figura 2.3 só se observam filões de quartzo. Teixeira *et al.* (1967a) referem que o quartzo é leitoso e frequentemente apresenta mineralizações de volframite, pirite, calcopirite, arsenopirite, entre outros.

Relativamente à tectónica da área seleccionada, pouco há a mencionar. Refira-se apenas a ocorrência de alguns filões de quartzo mais ou menos contínuos que se orientam segundo as direcções NE – SW ou ENE – WSW e que estão associados a falhas. Os fenómenos de granitização que metamorfizaram as rochas do Ordovícico e do Silúrico do Marão e outras regiões mais antigas (não representadas na figura 2.3) e que deram origem ao grande maciço granítico do Minho e do Douro têm origem nos movimentos hercínicos. Mais tarde, a orogenia alpina também se fez sentir na região (Teixeira *et al.*, 1967a).

### 2.2.2. Hidrogeologia

Tal como para o caso de Vila Flor, a descrição/caracterização do contexto hidrogeológico da zona agora em estudo será realizada de um modo mais geral, pois a quantidade de dados disponíveis é insuficiente para se caracterizar com algum pormenor a região em causa.

A movimentação de água subterrânea existente na envolvente de Baião faz-se essencialmente em dois níveis: (a) um mais superficial, onde as rochas estão alteradas e onde a permeabilidade é do tipo intergranular podendo, contudo, existir circulação fissural; e (b) outro intermédio onde a rocha cristalina se encontra cortada por diversas descontinuidades abertas (falhas, fracturas, diaclases ou filões). A condutividade hidráulica é muito baixa e, regra geral, a produtividade é bastante reduzida, variando entre 1 e 3 l.s<sup>-1</sup>. As captações mais produtivas são aquelas realizadas em poços, minas ou nascentes (PBH Douro, 2001 – W 11).

Um trabalho de Marques da Silva *et al.* (1996), realizado sobre os dados de 44 captações em granitos na região do Porto evidenciou um caudal máximo de 333 l.s<sup>-1</sup> e um mínimo de 4,8 l.s<sup>-1</sup>. Carvalho *et al.* (2004) mencionam que para a região do Porto os

granitos e as rochas granitóides afins apresentam uma transmissividade que varia entre 0,6 e 54,0  $\text{m}^2.\text{dia}^{-1}$ , enquanto que para o caudal de exploração foi obtido um valor mínimo de 0,0  $\text{l.s}^{-1}$  e um máximo de 5,1  $\text{l.s}^{-1}$ .

Alenção & Portugal Ferreira (1997), num estudo realizado na bacia hidrográfica do rio Pinhão em maciços graníticos e metamórficos, determinaram uma taxa de infiltração de 53  $\text{mm.ano}^{-1}$ , cerca de 6% do total da precipitação média anual, que na bacia em questão foi de 908 mm para o período 1981/82 a 1989/90. Estes valores implicam um escoamento subterrâneo médio que varia entre 1,7  $\text{l.s}^{-1}.\text{km}^2$  no Verão e 4,1  $\text{l.s}^{-1}.\text{km}^2$  para o período de Inverno.

No Quadro 2.4 apresenta-se um resumo dos parâmetros hidráulicos para o Maciço Antigo em Baião.

**Quadro 2.4 – Resumo dos parâmetros hidráulicos do Maciço Antigo Indiferenciado em Baião.**

Parâmetro hidráulico	Valores
Caudal	4,8 a 333 $\text{l.s}^{-1}$ <sup>a</sup>
	0,0 a 5,1 $\text{l.s}^{-1}$ <sup>b</sup>
Taxa de infiltração média	53 $\text{mm.ano}^{-1}$ (6%) <sup>c</sup>
Escoamento subterrâneo médio	1,7 $\text{l.s}^{-1}.\text{km}^2$ <sup>d</sup>
	4,1 $\text{l.s}^{-1}.\text{km}^2$ <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Marques da Silva *et al.* (1996); <sup>b</sup> Carvalho *et al.* (2004); <sup>c</sup> Alenção e Portugal Ferreira (1997); <sup>d</sup> No Verão; <sup>e</sup> No Inverno.

### 2.2.3. Fisiografia

A região em estudo, com um carácter granítico, apresenta um aspecto geomorfológico diferente daquele originado pelas litologias do Paleozóico e Ante – Ordovícico (não representadas na figura 2.3) e que se caracteriza pela existência da Serra do Marão e outras cristas de menor altitude, bem como de depressões onde se podem referir os vales dos rios Douro e Corgo (Teixeira *et al.*, 1967a).

Na área coberta pela figura 2.3 destaca-se uma paisagem de penedos arredondados e de caos de blocos de granito porfiróide onde os vales são mais abertos,

embora quase sempre sinuosos. A localidade de Baião situa-se entre duas serras (da Aboboreira e do Castelo) separadas pelo rio Ovil (*ibidem*).

### 2.2.3.1. Bacia Hidrográfica

A zona de estudo está inserida na bacia hidrográfica do rio Douro, que está delimitada a Ocidente pelo oceano Atlântico, a Noroeste pela faixa litoral e também pelas bacias hidrográficas dos rios Leça, Ave e Cávado, a Norte e a Este por Espanha e a Sul pelas bacias hidrográficas dos rios Vouga, Mondego e Tejo.

Baião localiza-se no Vale do Douro, que abrange uma área de cerca de 2589,2 km<sup>2</sup> e apresenta um escoamento anual médio de 1058,4 hm<sup>3</sup>. Em termos de precipitação o Vale do Douro apresenta uma variação mais ou menos gradual com o distanciamento do oceano, mas o valor médio anual é um pouco superior a 1000 mm (1017 mm). A evapotranspiração potencial apresenta um valor médio anual que ultrapassa ligeiramente os 1000 mm, mais precisamente 1010 mm (PBH Douro, 2001 – W 11).

### 2.2.3.2. Dados Climáticos

As características climáticas da zona de Baião são consequência da sua localização. A presença das serras do Marão, Alvão e Padrela a Norte e das serras da Arada e de Montemuro a Sul diferencia a bacia hidrográfica do rio Douro em dois sectores. A zona em estudo localiza-se no sector Oeste da bacia hidrográfica em questão e espelha de forma mais aproximada as características associadas aos climas marítimos (PBH Douro, 2001 – W 11).

- Precipitação, evapotranspiração real e humidade do ar

Os dados relativos aos valores de precipitação são os associados à estação de Vila Real (M – 33118 m; P – 181656 m) e que já foram apresentados no Quadro 2.2. Esses são disponibilizados pelo Instituto de Meteorologia (2004, W 12), e comparando-os com o mapa de superfície do Atlas do Ambiente (2004, W 13) da precipitação total (Anexo I, Fig. A 1.1 a) verifica-se que existem semelhanças. Segundo os dados do Instituto de Meteorologia (2004, W 12), no ano hidrológico de 2002/03 a precipitação total anual atingiu os 1390 mm, enquanto que os dados fornecidos no Atlas do Ambiente (2004, W



13) indicam precipitações médias anuais, entre 1931 e 1960, em torno dos 1200 – 1400 mm.

Quanto à evapotranspiração real e à humidade do ar, as respectivas cartas de superfície podem também ser observadas no Anexo I (Figs. A1.1 c e d). Relativamente ao primeiro parâmetro, verificamos que a zona de estudo localiza-se numa área onde os valores médios anuais, para o período entre 1931 e 1960, variam entre os 600 e 700 mm. No que respeita ao segundo parâmetro, os valores médios anuais calculados para o mesmo espaço temporal variaram entre 75 e 80%.

- Temperatura do ar

No Quadro 2.3 estão representados os valores de temperatura para a estação meteorológica de Vila Real (Instituto de Meteorologia, 2004 – W 16), enquanto que no Anexo I (Fig. A 1.1 d) é disponibilizada a carta de superfície relativa a este parâmetro (Atlas do Ambiente, 2004 – W 17). Comparando os dados do referido quadro com aqueles da carta mencionada, verifica-se que novamente não existem diferenças significativas. No ano hidrológico de 2002/03 a temperatura média anual foi de 13 °C (o mesmo valor obtido para a média anual normalizada para o período entre 1961 e 1990), enquanto que no período entre 1931 e 1960 Baião situa-se numa zona cujos valores médios para a temperatura anual são abrangidos pela isotérmica 12,5 a 15,0 °C.

- Vento

No que respeita à frequência e intensidade do vento, para o caso de Baião a caracterização deste descritor será realizada com base nos dados da estação meteorológica de Vila Real, que são disponibilizados pelo Atlas do Ambiente (2004, W 18).

Para o período entre 1951 e 1960, os ventos provenientes dos quadrantes Sudoeste e Oeste foram os mais frequentes, com 19 e 17%. De entre os ventos do quadrante Sudoeste, 80% sopraram com velocidades entre 6 e 21 km/h e os restantes 20% distribuem-se equitativamente por ventos com velocidades entre os 2 e 6 e 21 e 51 km/h. Quanto aos ventos do quadrante Oeste, a maioria (83%) também apresentou

velocidades entre 6 e 21 km/h seguindo-se depois ventos que sopram entre os 21 e 51 km/h (15%) e entre 2 e 6 km/h (2%).

Os ventos dos quadrantes Noroeste, Norte, Nordeste e Sul têm um peso semelhante na sua frequência (entre 8 e 11%) e para estes casos os ventos com velocidades entre 6 e 21 km/h são mais habituais.

Dos quadrantes Este e Sudeste sopram ventos com menor frequência (6 e 3%, respectivamente), enquanto que cerca de 17% dos casos caracterizaram-se por períodos de calma.

- Solos e vegetação

Na zona de estudo em causa os solos são do tipo cambissolos húmicos designados para serem utilizados para fins agrícolas (com condicionantes) e florestais, bem como para áreas de tecido urbano descontínuo (Atlas do Ambiente, 2004 – W 19).

Relativamente ao tipo de paisagem, e segundo o mesmo Atlas (2004, W 20), a zona de estudo caracteriza-se por estar localizada numa área denominada por Gândara (tojal, sub-serra nordestina) e por montanhas de granito e xisto (nível pastoril).

A carta 1:25000 que apresenta as características do coberto vegetal (fornecida pelo SNIG, 2004 – W 21) indica diferentes tipos de coberto vegetal, que vão desde culturas anuais mais florestas de folhosas com grau de cobertura inferior a 10% a culturas anuais mais vinhas, passando por florestas de carvalhos cujo grau de cobertura é superior a 50% e vegetação arbustiva alta mais floresta degradada ou de transição.

## 2.3. Aveiro/Cacia – Sedimentos do Neogénico

### 2.3.1. Geologia

Como parte integrante da Orla Ocidental, este sistema aquífero localiza-se no NW de Portugal. De acordo com Peixinho de Cristo (1985), o Neogénico de Aveiro ocupa uma área de, aproximadamente, 650 km<sup>2</sup> na parte mais setentrional da Bacia Meso – Cenozóica Ocidental Portuguesa. Este sistema caracteriza-se por apresentar formações

de natureza detrítica que podem ser individualizadas em três grandes unidades: terraços fluviais e praias antigas (idade Pliocénica), uma sequência granodecrescente, cascalhenta e quase sempre coberta por uma ou mais camadas de lodos orgânicos (formação de base do Neogénico) e, finalmente, um manto dunar e aluviões modernos.

A unidade escolhida para este trabalho foi a formação do Plio – Plistocénico constituída por depósitos de praias antigas e de terraços fluviais na zona de Cacia. Esta escolha deveu-se o facto de este sub-aquífero ter um papel relativamente importante no abastecimento doméstico e para pequenos regadios. Além disso, e apesar do abastecimento público ser assegurado pelo sistema municipal do Carvoeiro e pela exploração do sistema multi-aquífero Cretácico de Aveiro, o multi-aquífero Neogénico de Aveiro tem um papel estratégico em termos de recursos hídricos a nível regional (Condesso de Melo *et al.*, 2002).

Na região coberta pelo esboço geológico da envolvente ao Neogénico de Aveiro na zona de Cacia (Figura 2.4) estão representadas as diversas unidades geológicas (Teixeira & Zbyszewski, 1976):

- **Depósitos modernos** – Aluviões actuais, areias de praia, areias de duna;
- **Plistocénico**, representado pelas seguintes formações:
  - Depósitos de praias antigas e de terraços fluviais (5 a 8m);
  - Depósitos de praias antigas e de terraços fluviais (15 a 20m);
- **Cretácico:**
  - Arenitos e argilas de Aveiro;
  - Arenitos de Mamodeiro.

Os Depósitos Modernos caracterizam-se por serem formados por depósitos de aluvião e areias de dunas. Na orla litoral acumulam-se areias de dunas parcialmente fixadas pela vegetação. É possível encontrar ainda lodos cinzentos mais ou menos arenosos e micáceos e areias acastanhadas/amareladas com maior ou menor presença de conchas ou seixos rolados (Teixeira & Zbyszewski, 1976).

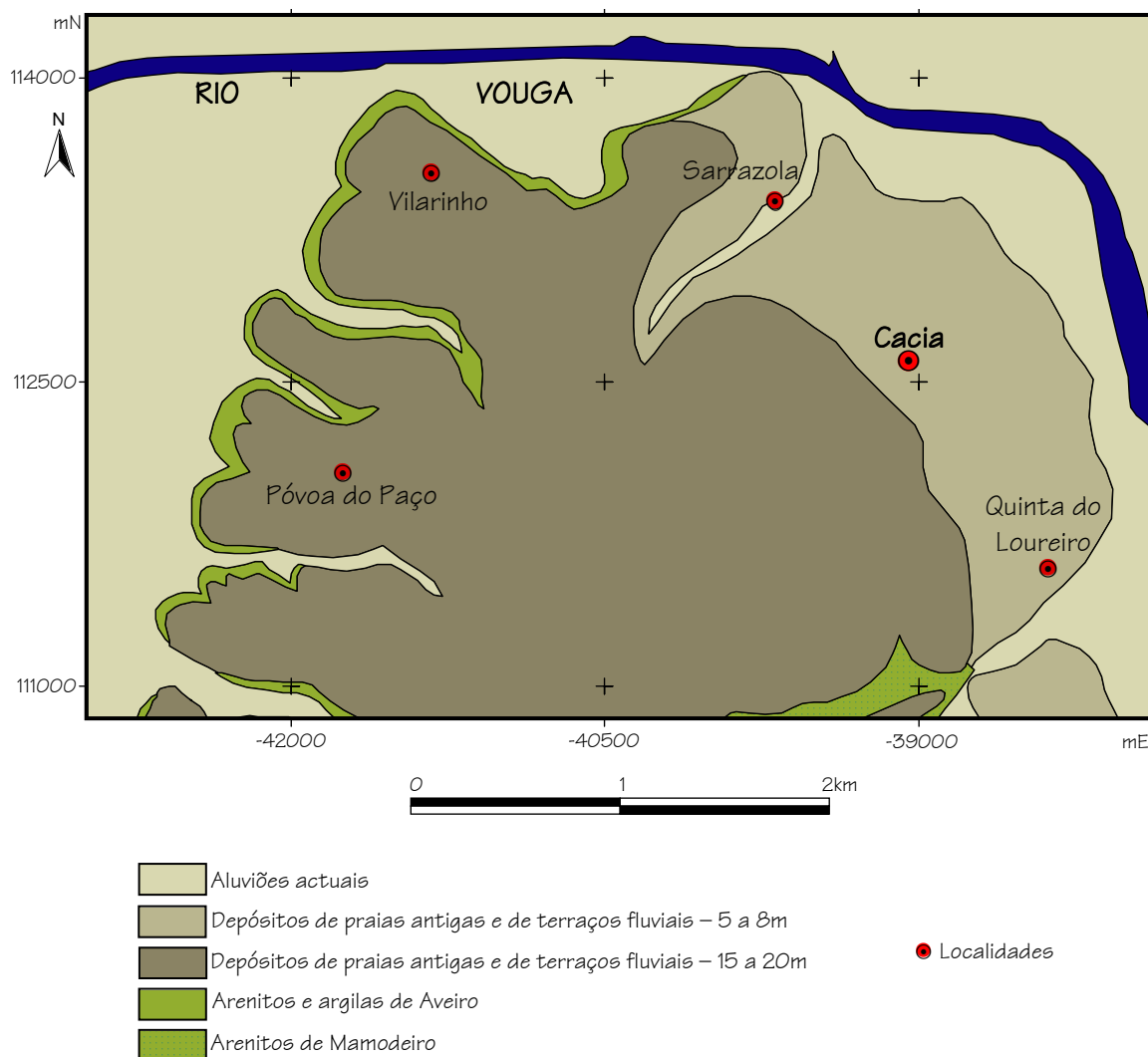


Figura 2.4 - Esboço geológico da envolvente ao Neogénico de Aveiro na zona de Cacia (adaptado da Carta Geológica 1:50000, Folha 16 – A, Aveiro. Teixeira, 1975).

De acordo com os mesmos autores, os depósitos de praias antigas e de terraços do Plistocénico (as litologias suporte do aquífero em questão), são essencialmente formados por leitos de areias e cascalheiras de calhaus rolados, no primeiro caso, e por cascalheiras de burgaus mais grosseiros do que os de praia, no segundo. Nos depósitos de praias antigas o rolamento dos elementos é quase sempre muito acentuado, mesmo nos de pequeno tamanho. As areias podem ser finas ou grosseiras e habitualmente claras. O nível de 5 a 8m desenvolve-se na região de Ílhavo, Aveiro e Cacia e as cascalheiras e areias repousam sobre os terrenos do Cretácico Superior. Quanto ao nível de 15 a 20m, ele é muito desenvolvido na região entre Vagos e Cacia e assenta sobre os terrenos

Cretácicos. Em certos pontos parece haver a transição gradual para o nível anterior. Por vezes, além dos leitos de burgau e de areias de diferentes calibres, observam-se lenticulas carbonosas negras com restos de vegetais.

No que respeita à mineralogia, estudos realizados por Rocha & Gomes (1993) nas fracções <38µm e <2µm (argilosa) dos sedimentos deste sistema multiaquífero indicaram que aqueles são essencialmente compostos por quartzo, plagioclase, feldspato potássico, calcite e dolomite. Como minerais secundários foram identificados o gesso, a opala, os zeólitos, a pirite e a anidrite, enquanto que a illite, a esmectite e a caulinite são os minerais de argila mais abundantes.

Os terrenos do Cretácico têm uma representatividade importante na região de Aveiro, sendo formados essencialmente por arenitos, argilas e alguns calcários que constituem uma série bastante espessa (Teixeira & Zbyszewski, 1976).

A formação dos depósitos neogénicos está intimamente ligada às diferentes fases regressivas posteriores à transgressão *calabriana*. Como consequência de um movimento regressivo não contínuo, houve formação de distintos níveis de praias marinhas (de composição essencialmente arenosa, por vezes conglomerática) e terraços fluviais associados (de textura mais fina que os anteriores), sucessivamente mais baixos e de idades correspondentes mais modernas. As praias antigas estão em paralelo com os terraços fluviais que, por vezes, se encontram em continuidade lateral, principalmente nas zonas vestibulares dos rios (Ferreira, 1995).

Segundo Cabral (1993), após o Miocénico a tectónica do território português apresentou uma actividade intensa, seguindo-se um período de acalmia durante o Pliocénico. Retomada no final do Pliocénico, essa actividade tectónica prolongou-se pelo Plistocénico e pelo Holocénico.

Cabral & Ribeiro (1989) mencionam que durante o Neogénico o território português sofreu essencialmente levantamentos com diferentes velocidades em diferentes áreas, sendo este fenómeno visível no litoral pela presença de plataformas de abrasão marinha e de sedimentos litorais elevados. Uma estimativa realizada por Cabral (1993) no que

respeita às velocidades médias de elevação indicou valores da ordem dos 0,1 e 0,2 mm.ano<sup>-1</sup>.

### 2.3.2. Hidrogeologia

Este subsistema estende-se de Norte para Sul, paralelamente à costa, e a única descontinuidade existente é a foz do rio Vouga. Não existem muitos trabalhos de hidrogeologia realizados nesta unidade do sistema multiaquífero em questão, mas podem-se destacar os realizados por Peixinho de Cristo (1985), pela PROT (1992) e os de Condesso de Melo (2002) e Condesso de Melo *et al.* (2002).

Condesso de Melo *et al.* (2002) referem que as permeabilidades variam entre 5 e 10 m.dia<sup>-1</sup>, enquanto que Peixinho de Cristo (1985) refere valores entre 15 e 20 m.dia<sup>-1</sup>, dependendo do tipo de formações. Por sua vez, a recarga é realizada directamente pela água da chuva e pela água excedente do regadio. A área de recarga corresponde à área total coberta por este sub-sistema aquífero, pelo que, tendo em conta uma precipitação média anual de 1000 mm, se estima que o volume de recarga estimado varie entre 200 e 250 hm<sup>3</sup>.ano<sup>-1</sup>. O gradiente natural apresentado por esta unidade é da ordem dos 0,004, de Oeste para Este, descarregando nos cursos de água superficiais. Esta descarga efectua-se principalmente em períodos de águas baixas e, eventualmente, para o sistema multiaquífero Cretácico de Aveiro que lhe está subjacente (Peixinho de Cristo, 1985). No estudo realizado no âmbito do PNA (2002, W 23) menciona-se ainda a existência de drenância entre camadas.

Peixinho de Cristo (1985), baseando-se em dados numéricos de 23 ensaios de bombagem, definiu um valor para a transmissividade que varia entre 250 e 600 m<sup>2</sup>.dia<sup>-1</sup>. Os furos de captação de água localizados nos depósitos de praias antigas e de terraços podem ter caudais que podem atingir, em certos casos, valores da ordem dos 30 l.s<sup>-1</sup>. No caso específico de Cacia, os caudais obtidos nos furos aí localizados (destinados ao abastecimento da fábrica de celulose de Cacia) variam entre 0,75 e 4,7 l.s<sup>-1</sup>. Por sua vez, os níveis hidrodinâmicos variam entre -2,50 e -7,25m (Teixeira & Zbyszewski, 1976).

No Quadro 2.5 resumem-se os valores dos parâmetros hidráulicos mencionados na bibliografia para o subsistema aquífero em questão.

**Quadro 2.5 – Resumo dos parâmetros hidráulicos do Neogénico de Aveiro.**

Parâmetro Hidráulico	Valores
Permeabilidade	5 a 20 m.dia <sup>-1</sup> <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>
Transmissividade	250 a 600 m <sup>2</sup> .dia <sup>-1</sup> <sup>(1)</sup>
Gradiente natural	0,004 <sup>(2)</sup>
Caudal	30 l.s <sup>-1</sup> a <sup>(1)</sup>
	0,75 – 4,7 l.s <sup>-1</sup> b <sup>(2)</sup>
Recarga	200 a 250 hm <sup>3</sup> .ano <sup>-1</sup> <sup>(1)</sup>
Níveis hidrodinâmicos	-2,50 a -7,25 m <sup>(3)</sup>

<sup>a</sup>Máximo; <sup>b</sup>Para a zona de Cacia; <sup>(1)</sup>Peixinho de Cristo (1985); <sup>(2)</sup>Condesso de Melo *et al.* (2002); <sup>(3)</sup>Teixeira & Zbyszewski (1976).

No que respeita à fácies hidroquímica, um estudo realizado por Condesso de Melo *et al.* (2002) mostra que a unidade do Plistocénico é aquela que denota maiores variações sazonais nas concentrações de espécies químicas, variações essas que podem atingir os 20%. No entanto, esta variação não é problemática e o quimismo das águas deste aquífero de depósitos de praias antigas e terraços fluviais é do tipo calco – sulfatado. De acordo com os mesmos autores, a predominância desta fácies hidroquímica está certamente relacionada com as actividades antrópicas (agricultura) existentes na zona em estudo. Esta conclusão é sustentada pelo aumento do ião sulfato e do ião potássio, bem como pela presença de concentrações significativas de nitratos neste tipo de águas.

### 2.3.3. Fisiografia

A região de Aveiro caracteriza-se por apresentar um relevo baixo e aplanado, sobressaindo como elementos mais distintivos os inúmeros braços da ria, dispostos em intricada rede. Dos pontos mais altos, raros são aqueles que excedem a centena de metros de altitude. O Vouga, na região de Angeja, tem a margem Sul mais baixa e

aplanada e a margem Norte escarpada, facto justificado pelas diferenças na constituição geológica.

### 2.3.3.1. Bacia Hidrográfica

Ocupando uma área de 3645 km<sup>2</sup>, a bacia hidrográfica do rio Vouga tem como principais núcleos urbanos a cidade de Aveiro, Oliveira de Azeméis e Águeda. A bacia hidrográfica do Vouga está delimitada a Norte e a Este pela bacia hidrográfica do Douro, a Sul pela do Mondego e a Oeste pelo Oceano Atlântico (Serra & Costa, 1999).

No que respeita aos parâmetros hidrológicos, a região hidrográfica do Vouga caracteriza-se por apresentar uma precipitação média anual, para os anos hidrológicos 1941/42 a 1990/91, de 1533 mm. Por outro lado, e para o mesmo período, o valor anual médio para a evapotranspiração potencial foi de 1047 mm, enquanto que o escoamento (baseado no modelo de Temez) foi de 1908 hm<sup>3</sup> (PNA, 2002 – W 23).

### 2.3.3.2. Dados Climáticos

A posição geográfica de Aveiro influencia bastante o seu clima. Devido à sua localização junto ao mar e ao seu relevo aplanado, esta zona é bastante ventosa e húmida. A presença da Ria de Aveiro também contribui fortemente para a existência de elevadas percentagens de humidade no ar. Com um clima temperado mediterrânico com características marítimas, Aveiro apresenta temperaturas amenas ao longo de todo o ano.

- Precipitação, evapotranspiração real e humidade do ar

Condesso de Melo (2002) apresenta os resultados relativos à precipitação média anual das estações meteorológicas do Campus Universitário de Aveiro, para o período entre 1981 e 2002 (coordenadas: M = -44511 m; P = 107842 m), de Albergaria-a-Velha e de Oliveira do Bairro, para o período compreendido entre 1932 e 2002 (coordenadas: M = -29491 m; P = 114770 m e M = -30866 m; P = 117120 m, respectivamente) tendo construído um mapa de isoietas para a área abrangida por estas três estações. A zona em estudo localiza-se entre as curvas de igual precipitação de 1000 e 1100 mm. Para os mesmos períodos, as precipitações médias anuais foram de 903 mm, 1301 mm e 1076 mm



para as estações de Aveiro, Albergaria-a-Velha e Oliveira do Bairro, respectivamente (Quadro 2.6). Relativamente ao período entre 1931 e 1960, a carta de superfície disponibilizada pelo Atlas do Ambiente (2004, W 13) relativa à precipitação total anual (Anexo I, Fig. A1.1 a) mostra que a área em questão se localiza numa zona de transição entre as isoietas 700 – 800mm e 800 – 1000mm.

**Quadro 2.6 – Valores de precipitação média anual (em mm) para as estações meteorológicas de Aveiro, Albergaria-a-Velha e Oliveira do Bairro (Fonte: Condesso de Melo, 2002).**

Estação meteorológica	Entre 1932 e 2001	Valores extremos	
	Total anual médio	Mínimo anual	Máximo anual
Aveiro	903 <sup>a</sup>	528 <sup>a</sup>	1645 <sup>a</sup>
Albergaria-a-Velha	1301	585	2599
Oliveira do Bairro	1076	536	1877

<sup>a</sup> Período compreendido entre 1981 e 2001.

No Anexo I (Fig. A1.1 b) estão representados os valores relativos à evapotranspiração real média anual disponibilizados pelo Atlas do Ambiente (2004, W 14). A zona de Aveiro/Cacia localiza-se numa área do território português em que a quantidade de água devolvida à atmosfera varia entre 500 e 700 mm. Condesso de Melo (2002) estimou valores para este parâmetro, para o período compreendido entre 1997 e 2001, que, dependendo do método de cálculo utilizado, variaram entre 532 e 739 mm,.

Relativamente à humidade do ar, a carta de superfície apresentada no Anexo I (Fig. A 1.1 c) indica que este parâmetro, para a zona de Aveiro/Cacia entre 1931 e 1960, apresenta valores que rondam os 80 – 85%. Estes valores elevados reflectem os efeitos cumulativos da evaporação permanente originada pela Ria de Aveiro, bem como a humidade proveniente do oceano e que é trazida pelos ventos quentes do quadrante W, influenciados pela Corrente do Golfo.

#### • Temperatura do ar

A zona de Aveiro caracteriza-se por apresentar, como já foi referido anteriormente, valores de temperatura do ar bastante amenos ao longo do ano. Os

valores médios anuais medidos no período compreendido entre 1931 e 1960 variam entre os 15,0 e os 16,0 °C (Anexo I, Fig. A1.1 d). Entre 1981 e 2001, a temperatura média anual atingiu os 15,5 °C. A temperatura média mensal mais baixa (10,2 °C) ocorreu nos meses de Dezembro e Janeiro, enquanto que a temperatura média mensal mais elevada ocorreu nos meses de Julho e Agosto, com 20,3 °C (Condesso de Melo, 2002). No Quadro 2.7 resumem-se os valores da temperatura média do ar para a região de Aveiro.

**Quadro 2.7 – Valores de temperatura média do ar (em °C) para a estação meteorológica de Aveiro (Fontes: Condesso de Melo, 2002 e W 17).**

Estação meteorológica	Período 1981 - 2001			Valores normais (1931/60) Média anual
	Mínimo	Temperatura média	Máximo	
Aveiro	10,2	15,5	20,3	15,0 – 16,0

- Vento

Os dados fornecidos pelo Atlas do Ambiente (2004, W 18) mostram que os ventos dominantes, no período compreendido entre 1951 e 1960, provêm dos quadrantes NW (31%) e N (26%). Os ventos dos quadrantes W, NW e S totalizam 33%, enquanto que os restantes 10% dizem respeito a ventos de NE, E e SE. Cerca de metade dos ventos de NW ocorrem com velocidades entre 6 e 21 km/h e os restantes 50% entre 21 e 51 km/h.

Relativamente aos ventos do quadrante N, 16% desses apresentam velocidades entre 21 e 51 km/h e os restantes 10% entre 6 e 21 km/h.

- Solos e vegetação

Na versão electrónica do Atlas do Ambiente, do Instituto do Ambiente (2004, W 19), é referido que na zona de Aveiro os solos caracterizam-se por serem dos tipos *solonchaks* gleizados e cambissolos húmicos. As zonas agrícolas e de floresta, bem como as zonas relativas às salinas e aos sapais e às zonas industriais, são, segundo o mesmo instituto, os tipos de ocupação mais frequentes (Atlas do Ambiente, 2004 – W 20). O Sistema Nacional de Informação Geográfica (SNIG, 2004 - 21) disponibiliza no seu sítio de Internet a carta de ocupação dos solos bastante mais detalhada. Assim, verifica-se que as zonas húmidas marítimas, correspondentes a sapais, zonas industriais e

comerciais, terras aráveis com culturas anuais de regadio, áreas de tecido urbano (contínuo e descontínuo) e território florestal e agro-florestal são as utilizações dos solos mais comumente encontradas.

O coberto vegetal caracteriza-se, essencialmente, pela presença de pinhal e eucaliptal, aparecendo mais raramente um ou outro tipo de folhosas (Atlas do Ambiente, 2004 – W 22).

## 2.4. Aveiro/Mamodeiro – Sedimentos do Cretácico

### 2.4.1. Geologia

O sistema aquífero Cretácico de Aveiro localiza-se, tal como o Neogénico de Aveiro, no NW de Portugal, na Orla Ocidental Meso-Cenozóica (ou Bacia Lusitânica). É um aquífero multi-camada e explorado desde os anos 60 para abastecimento público e indústria. Nos últimos anos o nível piezométrico tem caído devido à intensa extracção de água (Condesso de Melo *et al.*, 2001).

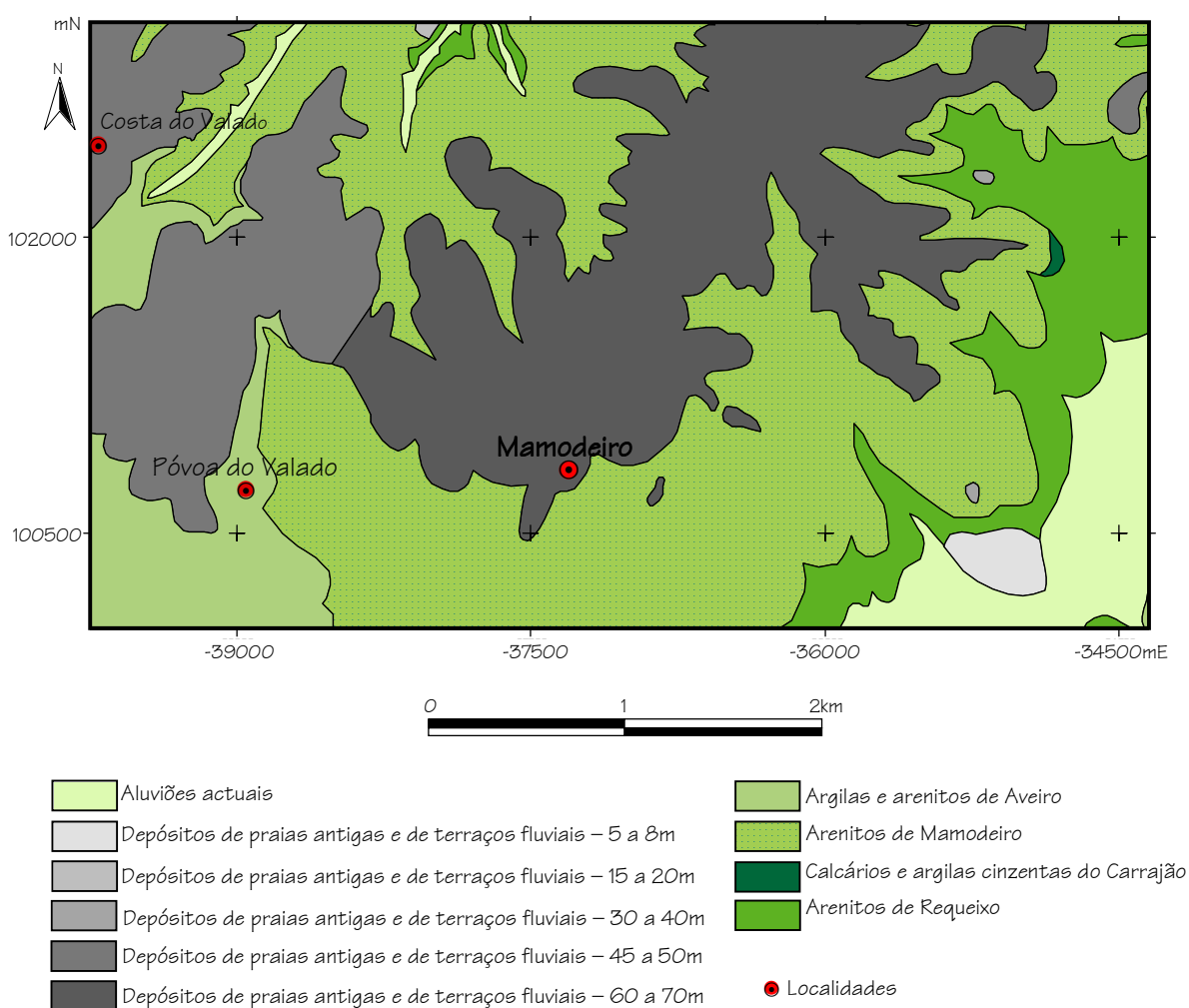
Na figura 2.5 pode observar-se um extracto da carta geológica 16 – A, Aveiro à escala 1:50000. As formações geológicas apresentadas são as pertencentes ao Neogénico e ao Cretácico (que para este estudo foi amostrado na zona de Mamodeiro, local onde afloram os Arenitos de Mamodeiro). Assim, e segundo Teixeira & Zbyszewski (1976), podem definir-se as seguintes unidades geológicas:

- **Depósitos modernos** - aluviões actuais, areias de praia e areias de duna;
- **Plio - Plistocénico**, representado pelas seguintes formações:
  - Depósitos de praias antigas e de terraços fluviais (5 a 8m);
  - Depósitos de praias antigas e de terraços fluviais (15 a 20m);
  - Depósitos de praias antigas e de terraços fluviais (30 a 40m);
  - Depósitos de praias antigas e de terraços fluviais (45 a 50m);
  - Depósitos de praias antigas e de terraços fluviais (60 a 70m).

- **Cretácico:**

- Arenitos e argilas de Aveiro – “Série flúvio-marinha” de Choffat (Maestrichtiano);
- Arenitos de Mamodeiro (Emscheriano?);
- Calcários e argilas cinzentas do Carrajão (Turoniano);
- Arenitos de Requeixo (Cenomaniano, Albiniano, Apciano).

As litologias correspondentes aos Depósitos Modernos e ao Plio – Plistocénico já foram descritas no ponto 2.3.



**Figura 2.5 – Esboço geológico da envolvente aos arenitos de Mamodeiro (adaptado da Carta Geológica 1:50000, Folha 16 – A, Aveiro. Teixeira, 1975).**

Relativamente ao Cretácico, a primeira unidade caracteriza-se pela presença de alternâncias de arenitos margosos e argilas que são cobertos, em grande parte, por depósitos modernos. Em certos locais existem camadas mais ou menos carbonosas (Teixeira & Zbyszewski, 1976).

Os Arenitos de Mamodeiro desenvolvem-se segundo uma faixa que se estende para Norte de Mamodeiro, por Oliveirinha e Azurva, até pouco antes de Cacia. Esta formação corresponde a uma espessa série de arenitos claros com intercalações de argilas e alguns leitos conglomeráticos (*ibidem*).

Vários autores estudaram a geologia do Cretácico na região de Aveiro (Choffat, 1900; Teixeira & Zbyszewski, 1976; Barbosa, 1981; Soares *et al.*, 1982; Marques da Silva, 1992; Rocha, 1993; Rocha e Gomes, 1991a, b, c) não existindo unanimidade na correspondência lateral das diferentes unidades litostratigráficas. Barbosa (1981) e Soares *et al.*, (1982) apresentam uma síntese litostratigráfica das unidades líticas da região. Em termos de continuidade lateral, os arenitos de Mamodeiro existentes na zona de Aveiro – Águeda correspondem ao grés de Verba, ao grés de Oiã e ao grés de Furadouro, litologias presentes na zona de Mira – Vagos. Da observação das amostras colhidas para este estudo, verifica-se que todas elas apresentam quartzo rosa, uma das características que, segundo Rocha (1993), distingue o grés de Oiã das outras unidades. Devido a este facto, a caracterização desta unidade litológica basear-se-á nas características do grés de Oiã, tendo sempre em consideração as possíveis diferenças.

Assim, e segundo Barbosa (1981), na base os arenitos de Mamodeiro correspondem a arenitos finos, por vezes ainda com argilas micáceas com vestígios de matéria orgânica. No nível intermédio tornam-se mais grosseiros, mal calibrados e localmente arcósicos a sub-arcósicos. Por vezes, esses níveis tornam-se mais quartzo-argilosos, imaturos com raras lentículas de seixos e/ou cascalheiras angulosas. No topo da formação esta litologia torna-se melhor calibrada e verifica-se também o enriquecimento na componente argilosa. O quartzo é sempre hialino e/ou fumado na base e apresenta coloração rosa no topo. Em termos mineralógicos, Rocha (1993) identificou a presença de quartzo, feldspato potássico, filossilicatos e dolomite. Como minerais

acessórios encontram-se ainda a plagioclase e a calcite, sendo a goetite muito comum. Caulinite, esmectite e ilite compõem a fracção argilosa. Esta unidade caracteriza-se ainda por apresentar teores elevados de alumínio, ferro e, em menor grau, titânio.

Os calcários e argilas cinzentas do Carração são constituídos por calcários e margas, grés calcários e/ou calcários gresosos a que se seguem, por vezes, margas negras e/ou argilas cinzentas e negras com ou sem concreções calcárias (Barbosa, 1981). A estas argilas sucede uma série arenítica, conglomerática e muito espessa (Teixeira & Zbyszewski, 1976).

Os arenitos de Requeixo são essencialmente caulíniticos, com tonalidade branca ou rósea, pontualmente mais finos ou grosseiros. Dependendo do local, podem apresentar leitos mais ou menos argilosos/margosos com tonalidade a variar entre o esbranquiçado e o acinzentado. Na base passam a arenitos avermelhados ou arroxeados, às vezes com seixos (*ibidem*).

Tectonicamente, durante o Cretácico Inferior a bacia Lusitânica caracterizava-se por ser um *graben* complexo em regime de pós – *rifting* (Dinis *et al.*, 2002) e o diapirismo existente na parte central da bacia sofreu a inversão tectónica que ocorreu no Miocénico (Rasmussen *et al.*, 1998). Ainda no Cretácico Inferior ocorreu a deposição de sedimentos siliciclásticos devido a um abrandamento na tectónica da região. De acordo com Stapel *et al.* (1996), os movimentos verticais parecem ter sido bastante homogéneos durante o Cretácico Inferior, facto que sugere que algures durante esta época ocorreram fenómenos de transição entre fases de sin e pós – *rift*.

Em termos gerais, a região de estudo é afectada por algumas estruturas importantes onde se destacam a falha Porto – Tomar, localizada a Este, e o anticlinal Mogofres – Febres – Tocha, localizado a Sul. Os dobramentos são muito pouco acentuados, com inclinações suaves nos flancos. Segundo Barbosa (1981), existem duas zonas que são separadas pelo alinhamento estrutural Palhaça – Mamarrosa – Febres, que é constituído por duas estruturas em abóbada bastante fracturadas. Na zona a Oeste daquele alinhamento verifica-se uma ligeira movimentação para NW, enquanto que a Este estão evidenciadas estruturas sinclinais e anticlinais, de que são exemplo os

anticlinais de Montouro – Mesas e Febres – Vilarinho e os sinclinais de Marvão – Mealhada, Troviscal – Bunheira – Oiã e Oiã – Mamodeiro, muito afectados por falhamentos.

A tectónica de fracturação está presente sob a forma de falhas tipo rotacionais e em tecla de piano sendo mais evidentes nas áreas de Mamarrosa, Palhaça, Oiã e Mamodeiro (Barbosa, 1981).

## 2.4.2. Hidrogeologia

Ocupando uma área de 1800 km<sup>2</sup>, o aquífero Cretácico de Aveiro é um sistema multi-camada que se caracteriza, no que respeita à sua estrutura geológica, por ser bastante simples nas partes norte e central. Porém, a presença de falhas com orientação N – S na sua parte Este contribui para o fraccionamento vertical do sistema aquífero, limitando assim a sua recarga actual (Condesso de Melo, 2002).

O Cretácico de Aveiro está sujeito a três tipos de descarga: (1) extracção de água subterrânea dos furos que exploraram o aquífero; (2) alimentação de algumas fontes naturais existentes na área de recarga e também, durante alguns períodos, descarga para a Pateira de Fermentelos e zonas húmidas envolventes; e, (3) possível descarga para o mar. No total, o volume de descarga foi calculado como sendo de, aproximadamente, 21,2 hm<sup>3</sup>.ano<sup>-1</sup> (*ibidem*).

A recarga faz-se através da infiltração directa da água da chuva estando a zona de recarga localizada na parte Este onde afloram os sedimentos do Cretácico. Peixinho de Cristo (1985) e Marques da Silva (1990) admitem a possibilidade de haver transferência de água do sistema Cársico da Bairrada para o Cretácico de Aveiro, na franja Sul, onde estão em contacto. Condesso de Melo (2002), utilizando vários métodos de cálculo para estimar o volume de recarga, chegou a um valor médio de 140 mm.ano<sup>-1</sup>, que representa cerca de 14% da precipitação total anual.

No que respeita aos caudais extraídos, Condesso de Melo (2002) estimou os valores relativos aos volumes anuais explorados provenientes do Cretácico de Aveiro.

Assim, a maior quantidade extraída é atribuída à indústria, com cerca de  $13,5 \text{ hm}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ , seguindo-se o abastecimento público facultado por empresas de exploração e abastecimento público de água ( $3,2 \text{ hm}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ ). Os Serviços Municipalizados de Aveiro extraem um volume médio anual de  $2,4 \text{ hm}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$  e os Serviços Municipalizados de Ílhavo  $1,5 \text{ hm}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ . A menor percentagem cabe aos abastecimentos domésticos privados, correspondendo a  $0,7 \text{ hm}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ .

Os parâmetros hidráulicos transmissividade (T), permeabilidade (K) e coeficiente de armazenamento (S) foram calculados por Condesso de Melo (2002) com base em 130 ensaios de bombagem, correspondendo a mais de 80 furos. A interpretação dos resultados desses mesmos ensaios foi realizada com a ajuda de *software* adequado. Com base em seis ensaios de bombagem, foi determinada para a formação dos Arenitos de Mamodeiro um valor de transmissividade média de  $140 \text{ m}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$  (mediana de  $64 \text{ m}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$ ) e uma permeabilidade de 5 e  $4 \text{ m} \cdot \text{dia}^{-1}$  para a média e mediana, respectivamente. O coeficiente de armazenamento não foi estimado. Se tomarmos em consideração a totalidade das camadas constituintes da formação do Cretácico de Aveiro, então o valor médio de transmissividade é de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$  (mediana de  $161 \text{ m}^2 \cdot \text{dia}^{-1}$ ), o valor médio para a permeabilidade de  $7 \text{ m} \cdot \text{dia}^{-1}$  ( $6 \text{ m} \cdot \text{dia}^{-1}$  para a mediana) e, por fim, o valor médio do coeficiente de armazenamento é de  $3,2 \times 10^{-5}$  (média) e  $3,6 \times 10^{-5}$  (mediana). Quanto à porosidade, Condesso de Melo *et al.* (1999) referem um valor médio de 20%. No Quadro 2.8 podem ser observados alguns parâmetros hidráulicos referentes ao aquífero Cretácico de Aveiro.

No que respeita às fácies hidroquímicas, as predominantes são as bicarbonatadas magnesianas e sódicas, havendo algumas águas que apresentam fácies sulfatadas sódicas (Condesso de Melo, 2002).



**Quadro 2.8 – Resumo dos parâmetros hidráulicos para a formação do Cretácico de Aveiro.**

Parâmetro	Valores
Volume de descarga	21,2 hm <sup>3</sup> .ano <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Recarga média	140 mm.ano <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Extracção para indústria	13,5 hm <sup>3</sup> .ano <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Abastecimento público	7,1 hm <sup>3</sup> .ano <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Porosidade	20% <sup>b</sup>
Transmissividade média <sup>1</sup>	140 m <sup>2</sup> .dia <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Permeabilidade média <sup>1</sup>	5 m.dia <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Transmissividade média <sup>2</sup>	200 m <sup>2</sup> .dia <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Permeabilidade média <sup>2</sup>	7 m.dia <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Coeficiente de armazenamento médio <sup>2</sup>	3,2 x 10 <sup>-5</sup> <sup>a</sup>

<sup>1</sup>Contabilizando somente os arenitos de Mamodeiro; <sup>2</sup>Contabilizando todas as camadas do sistema aquífero em estudo; <sup>a</sup>Condesso de Melo (2002); <sup>b</sup>Condesso de Melo *et al.* (1999).

### 2.4.3. Fisiografia

Uma vez que este sistema aquífero tem uma localização geográfica semelhante à do Neogénico de Aveiro, as diferenças relativamente a este descritor são praticamente nulas para os dois sistemas aquíferos em questão. Tendo já sido efectuado este tipo de caracterização para o último sistema aquífero mencionado (Ponto 2.3.3), no Cretácico de Aveiro suprimir-se-ão os sub-descritores Bacia Hidrográfica e Dados Climáticos (este último que engloba a precipitação, evapotranspiração real e humidade do ar, temperatura e vento), fazendo-se somente a descrição no que respeita aos solos e vegetação, pois neste aspecto assinalam-se algumas diferenças.

- Solos e vegetação

Os solos caracterizam-se por serem do tipo cambissolos húmicos e podzóis órticos associados a cambissolos calcários. No que respeita à sua utilização, o uso florestal e agrícola é o mais comum (Atlas do Ambiente, 2004 – W 19). Da observação da carta de ocupação de solos fornecida pelo Sistema de Nacional de Informação Geográfica (SNIG, 2004 – W 21), conclui-se que as áreas agrícolas caracterizam-se essencialmente

por serem de terras aráveis de regadio e que o coberto vegetal nas zonas florestais é representado por pinhais e eucaliptais ou exclusivamente por eucaliptais. Existem ainda manchas de tecido urbano descontínuo.

## 2.5. Escusa – Calcários Dolomíticos

### 2.5.1. Geologia

O sistema aquífero dos Calcários Dolomíticos de Escusa localiza-se no limite sul da Zona Centro – Ibérica. Pertencendo ao Maciço Antigo, este aquífero situa-se numa zona essencialmente granítica embora, como o nome indica, não seja este o tipo de rochas que corresponde à formação aquífera. As rochas carbonatadas do Devónico (calcários dolomíticos e dolomitos) constituem o núcleo do complexo sinclinal de Castelo de Vide, cujos flancos são constituídos por rochas do Ordovícico e Silúrico (Monteiro, 1993). Os calcários intercalam-se com xistos pelíticos, seguindo-se xistos argilosos, arenitos e quartzitos (todos do Devónico). Embora a espessura total das formações não seja conhecida, as sondagens realizadas indicam uma espessura de pelo menos 139 m (Almeida *et al.*, 2000c).

A figura 2.6 apresenta esquematicamente a geologia da envolvente do sistema aquífero de Escusa. Segundo Fernandes *et al.* (1973) e Perdigão & Fernandes (1976), estão presentes as seguintes unidades litológicas:

#### Holocénico

- Depósitos de vertente;
  - Depósitos de fundo de vale;
- } Depósitos modernos

#### Devónico

- Xistos, quartzitos e calcários dolomíticos associados;

#### Silúrico

- Xistos e quartzitos associados;

### Ordovício

- Arcoses de base, quartzitos e xistos;

### Séries Ante – Ordovícicas

- Complexo Xisto – Grauváquico;

### Rochas magmáticas

- Granitos calco – alcalinos porfiróides, biotíticos;
- Granitos alcalinos não porfiróides, biotíticos;
- Ortognaisses graníticos alcalinos derivados de granitos porfiróides e não porfiróides;

### Rochas filonianas

- Filões quartzosos.

No que respeita às litologias do Holocénico, os depósitos de vertente localizam-se ao longo das cristas quartzíticas. Estes depósitos são constituídos por fragmentos angulosos de quartzito que podem estar envolvidos por materiais finos de natureza argilosa. Por sua vez, os depósitos de fundo de vale são constituídos por calhaus rolados de várias dimensões e são essencialmente de quartzo (Fernandes *et al.*, 1973; Perdigão & Fernandes, 1976).

O Devónico está representado pela presença de xistos, quartzitos e calcários dolomíticos que, orientados segundo NW – SE, formam o centro do amplo sinclinal. Nas rochas carbonatadas que constituem o aquífero em questão, a dolomite é o mineral mais abundante (82,75 a 93,64% do volume total de rocha) e a razão MgO/CaO varia entre 1/1,50 e 1/1,86. Estas rochas carbonatadas são relativamente homogéneas, quer sobre o ponto de vista mineralógico, quer químico, e são classificadas como dolomitos (Monteiro, 2001).

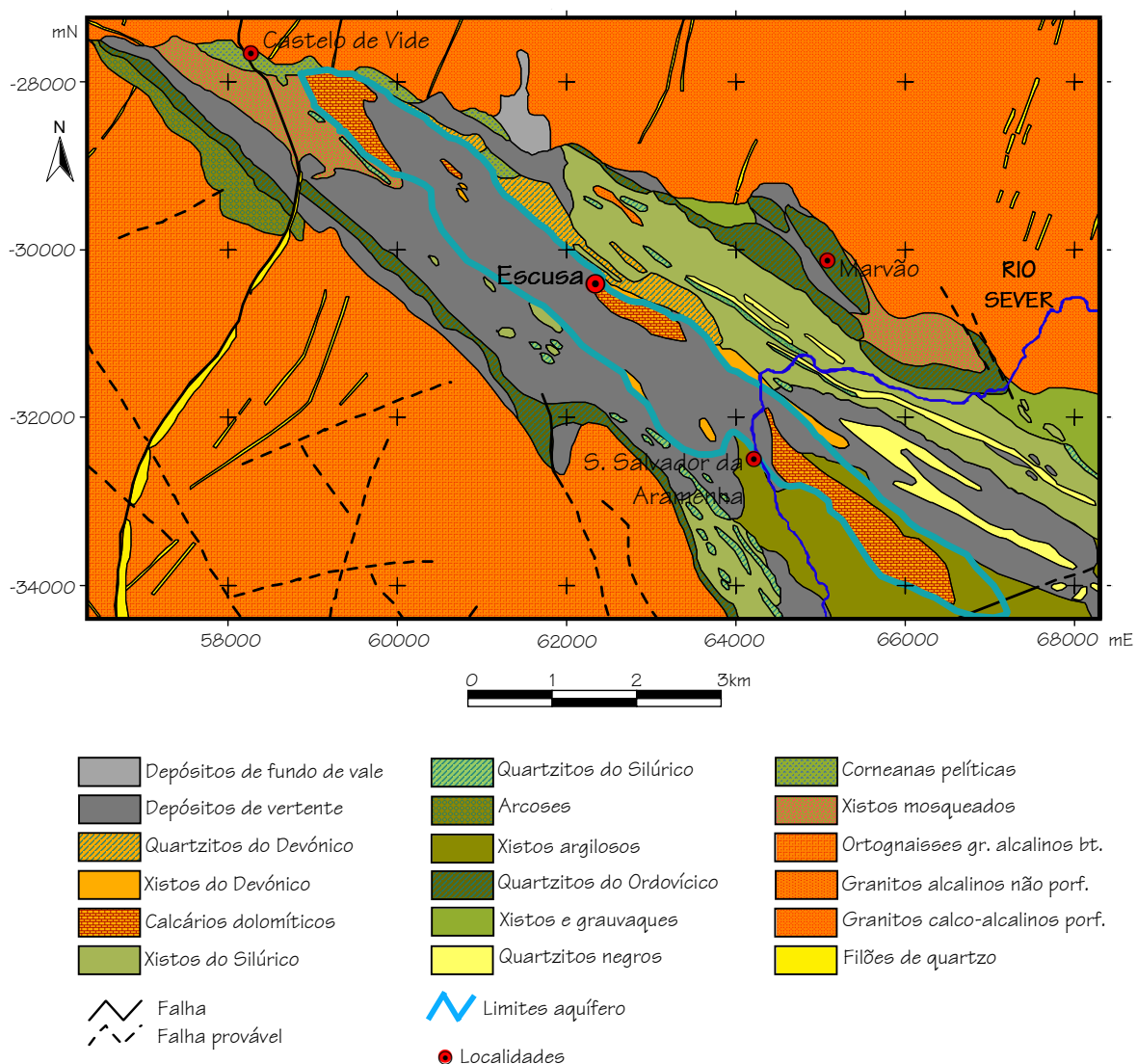


Figura 2.6 – Esboço geológico da envolvente aos Calcários Dolomíticos de Escusa com os limites do sistema aquífero (adaptado das Cartas Geológicas 150000, Folhas 28 – D, Castelo de Vide e 29 – C, Marvão. Peinador Fernandes *et al.*, 1972 e Peinador Fernandes *et al.*, 1973).

Os terrenos do Silúrico são constituídos por quartzitos com lenticulas xistentas intercaladas, estando somente representada a parte superior deste período - *Wenlockiano* e o *Ludloviano* (Fernandes *et al.*, 1973; Perdigão & Fernandes, 1976).

Segundo os mesmos autores, o Ordovícico está representado somente pelos andares da base, com os quartzitos a constituírem os flancos do sinclinal de Castelo de Vide. Por vezes, os xistos afloram em pequenas manchas lenticulares e na zona de Castelo de Vide observa-se a presença de arcoses.

No que respeita ao Complexo Xisto – Grauváquico, Fernandes *et al.* (1973) e Perdigão & Fernandes (1976) mencionam que esta unidade ocupa pequenas áreas na região havendo manchas metamorfizadas. Essas zonas metamorfizadas são geralmente caracterizadas pela presença de xistos pelíticos mosqueados de granularidade fina, apresentando quartzo, biotite, moscovite, sericite e clorite como minerais principais. Como minerais acessórios estão presentes a grafite, pirite, apatite, zircão, turmalina e óxidos de hidróxidos de ferro. O aspecto mosqueado resulta da presença de porfiroblastos de cordierite, frequentemente sericitizados. As rochas corneanas são, em geral, pelíticas e quartzo – pelíticas, sendo por vezes mosqueadas, e caracterizam-se pela presença de biotite, cordierite, moscovite, sericite e quartzo na sua composição mineralógica. Também ocorrem algumas corneanas quartzo – calcossilicatadas cuja associação mineralógica apresenta quartzo, clinozoisite (e zoisite), anfíbolas, às vezes biotite, ou quartzo, granadas, minerais do grupo de epidoto e carbonatos. Acessoriamente, além da grafite abundante, aparecem também feldspatos, zircão, pirite e óxidos e hidróxidos de ferro. Existem também corneanas incipientes fazendo passagem a xistos pelíticos mosqueados.

As rochas magmáticas existentes na zona caracterizam-se pela presença de granitos calco – alcalinos porfiróides de grão médio, granitos alcalinos não porfiróides de grão fino e, finalmente, ortognaisses graníticos alcalinos biotíticos, derivados de granitos porfiróides de grão médio a grosseiro (Fernandes *et al.*, 1973; Perdigão & Fernandes, 1976).

Tectonicamente, esta região caracteriza-se, como já foi anteriormente referido, pela existência do sinclinal de Castelo de Vide, com os seus terrenos intensamente dobrados e deformados, com origem, talvez, nos movimentos sardos. Posteriormente a esses movimentos seguiu-se uma fase de emergência e de erosão intensa. O início de uma nova transgressão está representado pela presença de conglomerados, arcoses de base e por quartzitos. Em discordância com esses depósitos assentam os andares do Silúrico superior, seguindo-se uma granitização ante – hercínica. Foram os movimentos hercínicos que tiveram maior influência na consolidação da estrutura da região. Na sua fase sudética ou astúrica, estes movimentos não só dobraram e intensificaram o

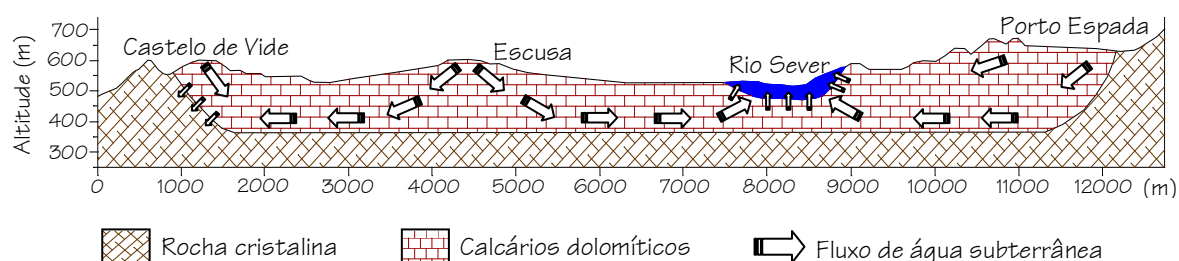
pragueamento dos terrenos sedimentares, como também provocaram o esmagamento dos granitos existentes na região. Mais tarde, esses granitos sofreram as pressões exercidas pelos movimentos da fase urálica que actuaram na direcção NE – SW. Também os movimentos alpinos exerceram a sua acção, provocando o jogo de fracturas e falhas hercínicas. A mais importante é a falha de Castelo de Vide, com direcção NNE – SSW, que mostra um desligamento sinistrógiro e é acompanhada por um filão de quartzo (Fernandes *et al.*, 1973; Perdigão & Fernandes, 1976).

### 2.5.2. Hidrogeologia

O sistema aquífero correspondente aos calcários dolomíticos de Escusa apresenta uma área de 7,9 km<sup>2</sup> e caracteriza-se por ser um sistema aquífero cársico, em que ocorre circulação não só nos blocos rochosos como também nas descontinuidades que os compartimentam. Este sistema aquífero apresenta assim uma porosidade dupla, verificando-se a existência de conexão hidráulica entre os diferentes conjuntos de blocos. A recarga faz-se através da infiltração directa a partir da precipitação, que cai sobre os calcários e dolomitos, e da escorrência superficial que ocorre das outras formações envolventes menos permeáveis, que se infiltra quando atinge o contacto com as formações mais permeáveis. Nas zonas onde existem depósitos de cobertura ocorre infiltração da água nestas formações, dando origem a nascentes que por sua vez vão recarregar linhas de água influentes. É o caso das nascentes de Água Formosa e da Atalaia, situadas a sudoeste da Povoação de Escusa (Almeida *et al.* 2000c).

O comportamento hidráulico do aquífero proposto por Monteiro (2001) é mostrado na Figura 2.7 com a representação dos três sectores e das respectivas áreas de descarga. Segundo o mesmo autor, nos sectores de Castelo de Vide e Escusa o fluxo de água subterrânea diverge para Castelo de Vide e para o rio Sever. Este ponto de divergência encontra-se localizado próximo de Escusa. No sector de Porto Espada o fluxo subterrâneo faz-se na direcção do rio Sever. Assim, a circulação de água subterrânea correspondente aos sectores de Porto Espada e Escusa contribui para a maior área de descarga do aquífero, que não é mais do que o leito do rio. Perto de Castelo de Vide, a

descarga é realizada através das litologias com baixa permeabilidade, formações que se encontram em contacto com o aquífero de natureza carbonatada existente nessa área. As restantes áreas onde o aquífero está em contacto com as outras litologias adjacentes são consideradas como impermeáveis, pelo que não foi considerada a existência de outras áreas de descarga.



**Figura 2.7 – Secção esquemática mostrando as direcções predominantes do fluxo de água subterrânea nos Calcários Dolomíticos de Escusa (adaptado de Monteiro, 2001).**

Monteiro (2001) calculou um volume de recarga baseado num balanço hídrico para um período de 30 anos. Segundo este autor, o volume de recarga pode variar entre  $1,5 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$  e  $7,7 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ , estimando-se um valor médio de  $3,6 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ . Este valor corresponde basicamente à infiltração da precipitação (451 mm). O INAG (1999a – W 24) refere um valor de 424mm. As restantes entradas atribuídas à escorrência de água superficial provenientes das formações menos permeáveis não foram quantificadas. No que respeita à condutividade hidráulica (K), Monteiro (2001) determinou diferentes valores para os três sectores. Assim, para o sector de Castelo de Vide foi determinado um valor de  $2,1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , para o sector de Escusa um valor de  $1,5 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  e, finalmente, o valor de  $2,9 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  para o sector de Porto Espada. Todos estes valores foram determinados utilizando um método analítico, mas determinando o mesmo parâmetro através de um modelo numérico aplicado a todo o domínio do fluxo subterrâneo, o mesmo autor obteve um resultado mais elevado, da ordem de  $7,0 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

As extracções relativas ao abastecimento público foram de  $2,2 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$  para Castelo de Vide e de  $6,7 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$  para Portalegre. As extracções relativas à rega foram quantificadas em  $7,6 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ . A indústria de água mineral engarrafada é a

que realiza maiores extracções (extraiu  $1,6 \times 10^3 \text{ m}^3$  em 1991). Finalmente, as saídas naturais contribuem com um valor de  $10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$  (ibidem). No Quadro 2.9 apresentam-se os valores relativos ao balanço hídrico do aquífero.

**Quadro 2.9 – Balanço hídrico para os Calcários Dolomíticos de Escusa (Fonte: Monteiro, 2001).**

Parâmetro hidráulico	Volume ( $\text{m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ )
Infiltração directa	$3,5 \times 10^6$
Abastecimento – Castelo de Vide	$2,2 \times 10^5$
Abastecimento – Portalegre	$6,7 \times 10^5$
Extracção para rega	$7,6 \times 10^5$
Extracção para indústria	$1,6 \times 10^3$
Saídas naturais	$10^6$

Sendo as entradas maiores que as saídas, verifica-se que o sistema se encontra subexplorado e o equilíbrio é mantido através das descargas para a rede de drenagem. No entanto, em 1981 e 1992 os volumes de extracção foram superiores à recarga, correspondendo a um saldo negativo. Monteiro (2001) refere que apesar deste saldo negativo, o nível piezométrico parece recuperar imediatamente assim que os valores anuais de recarga atinjam as suas condições normais.

Em termos de fácies hidroquímica, Almeida (2000c) refere a existência de uma fácies bicarbonatada cálcica e/ou magnesiana, o que está de acordo com a natureza litológica da formação rochosa.

### 2.5.3. Fisiografia

A formação dos calcários dolomíticos de Escusa ocupa o núcleo da estrutura denominada sinclinal de Castelo de Vide. Esta estrutura é periclinal e apresenta dimensão máxima da ordem dos 40 km, desenvolvendo-se ao longo de um eixo com orientação NW-SE, desde Castelo de Vide até à fronteira com Espanha. A sua largura máxima é de cerca de 10km e é no seio do sinclinal de Castelo de Vide que se atingem as maiores cotas no território continental português a Sul do rio Tejo (1025 m). Estes relevos são



responsáveis pelas condições climáticas bem individualizadas da área envolvente (Monteiro *et al.*, 1997).

### 2.5.3.1. Bacia Hidrográfica

Fazendo parte integrante da bacia hidrográfica do rio Tejo, o sistema aquífero em questão localiza-se na sub-bacia do rio Sever, um afluente da margem esquerda do rio Tejo. A sub-bacia do rio Sever caracteriza-se por apresentar uma área de 326 km<sup>2</sup> sendo delimitada a nascente pela quase totalidade do curso do rio Sever, abrangendo os concelhos de Castelo de Vide, Marvão, Nisa e Portalegre. O escoamento anual médio na série de anos 1981/82 a 1989/90 foi de 257 mm e nos últimos anos o caudal quase se anulou durante os meses de Agosto e Setembro (INAG, 1999b – W 25).

### 2.5.3.2. Dados Climáticos

As características de relevo anteriormente mencionadas são responsáveis pelas particulares características climáticas. Deste modo, as temperaturas e precipitações apresentam, respectivamente, os valores médios mais baixos e mais elevados da região alentejana (Monteiro *et al.*, 1997).

- Precipitação, evapotranspiração real e humidade do ar

Segundo os dados disponibilizados pelo Instituto de Meteorologia de Portugal (2004, W 12) para a estação meteorológica de Portalegre (M = 61714 m; P = -042317 m), a mais próxima de Escusa com dados disponíveis, verificou-se que para o período compreendido entre 1961 e 1990 a média anual de precipitação foi de 889 mm. Os dados mais recentes divulgados pelo mesmo Instituto, relativos do ano hidrológico 2002/03, indicam um total anual de 963 mm, valor que não se afasta muito dos parâmetros normais da série 1961 – 1990 (889 mm). No Quadro 2.10 estão resumidos os valores relativos à precipitação para a estação de Portalegre. No Anexo I (Fig. A 1.1 a) pode observar-se o mapa de superfície referente à quantidade total média de precipitação em Portugal Continental para a série relativa ao período 1931 – 1960 (Atlas do Ambiente, 2004 – W 13).

Quadro 2.10 – Valores de precipitação (em mm) para a estação meteorológica de Portalegre (Fonte: W 12).

Estação meteorológica	Ano 2002/03		Valores normais (1961/90) Média anual	Valores extremos	
	Total anual	Máximo diário		Mínimo anual	Máximo anual
Portalegre	963	43	889	422	1371

A comparação entre os valores apresentados no Quadro 2.10 e a figura referida apresentada no Anexo I, permite constatar que para a zona onde se localiza o sistema aquífero de Escusa não existe uma variação significativa na quantidade de precipitação entre as séries 1931 – 1960 e 1961 – 1990, podendo considerar-se uma zona de precipitação média.

No que respeita à evapotranspiração real (Anexo I, Fig. A1.1 b), a zona de Escusa caracteriza-se por apresentar valores considerados médios (500 e os 600 mm por ano).

Na figura do mesmo anexo (Fig. A1.1 d), apresenta-se a carta de superfície relativamente aos valores médios anuais para a humidade do ar no período compreendido entre 1931 – 1960. Verifica-se que o aquífero em questão situa-se numa zona de transição, com valores de humidade média a média-alta (70 – 75% a 75 – 80%), o que não é de estranhar devido à sua localização na zona interior-centro, por um lado, e à presença do rio Sever por outro.

- Temperatura

De acordo com a carta de superfície disponibilizada pelo Instituto de Ambiente no Atlas do Ambiente (2004, W 17), representada no Anexo I (Fig. A1.1 d), verifica-se que a temperatura média anual para a zona de Escusa varia entre 10,0 e 12,5 °C. Fazendo a comparação entre a carta anteriormente referida e os valores disponibilizados pelo Instituto de Meteorologia de Portugal (2004, W 16), para o período 1961 – 1990 (Quadro 2.11) para a estação de Portalegre, observa-se que, mais uma vez, não existem grandes diferenças nos valores de temperatura, tendo-se registado o mínimo de 13,4 °C em 1972 e o máximo em 1945 (17,2 °C). A zona de Escusa apresenta temperaturas médias mais baixas do que Portalegre.

Quadro 2.11 – Valores de temperatura (em °C) para a estação meteorológica de Portalegre  
(Fonte: W 16).

Estação meteorológica	Ano 2002/03	Valores normais (1961/90) Média anual	Valores extremos	
	Média anual		Mínimo (Ano)	Máximo (Ano)
Portalegre	15,9	15,1	13,4 (1972)	17,2 (1945)

- Vento

Os dados referentes à frequência e velocidade dos ventos para o período entre 1951 e 1960, obtidos através da versão *online* do Atlas do Ambiente (2004, W 18), indicam que na zona de Portalegre os ventos caracterizam-se por ser predominantemente de N. De facto, cerca de 37% dos ventos provêm de N com a respectiva velocidade a nunca ultrapassar os 51 km/h. Ventos com direcção S e NW apresentam uma frequência de 14 e 12%, respectivamente, e as restantes direcções perfazem o total (ventos menos frequentes e fortes com direcção E ou W).

- Solos e vegetação

De acordo com o Atlas do Ambiente disponibilizado *online* pelo Instituto do Ambiente (2004, W 19), verifica-se que a zona envolvente de Escusa caracteriza-se pela presença de solos do tipo cambissolos dístricos cuja utilização apresenta limitações severas, sendo solos não agrícolas para coberto florestal.

As espécies de árvores mais frequentes são o sobreiro, a azinheira, a oliveira, o pinheiro manso (por vezes associado a outro tipo de resinosas), o castanheiro e o carvalho negral. Matos rasteiros estão também presentes, assim como áreas de culturas anuais de regadio e de sistemas culturais e parcelares complexos (SNIG, 2004 – W 21). No entanto, de acordo com Monteiro (2001) nas zonas calcárias, que vão desde Castelo de Vide a Porto Espada, a paisagem toma um aspecto diferente e a sua característica é nitidamente mediterrânica. As culturas características são a vinha, a oliveira e os cereais. Como nesta litologia o solo se torna mais fértil, o cultivo de espécies hortícolas predomina.

## 2.6. Beja – Gabros

### 2.6.1. Geologia

Os Gabros de Beja fazem parte do Maciço de Beja. Este maciço caracteriza-se por ser um complexo plutono – vulcânico e localiza-se no limite das zonas de Ossa Morena e Sul Portuguesa. De entre as várias unidades que se podem encontrar representadas no Maciço de Beja, neste estudo só serão caracterizadas duas (o Complexo Máfico/Ultramáfico de Beja – Acebuches e o Complexo Plutono – Vulcânico de Odivelas), já que estas unidades suportam as litologias que definem o sistema aquífero em questão. Deste modo, e segundo Oliveira (1992), o Maciço de Beja engloba as seguintes unidades/litologias (Figura 2.8):

- **Complexo Máfico/Ultramáfico de Beja-Acebuches;**
- **Complexo Plutono – Vulcânico de Odivelas:**
  - Complexo Básico de Odivelas;
  - Gabros de Beja;
- Xistos de Alfundão;
- Complexo de Cuba – Alvito;
  - Dioritos de Casa Branca;
  - Dioritos de Monte Novo;
- Complexo Gabróico de Cuba, e;
- Pórfiros de Baleizão.

O Complexo Máfico/Ultramáfico de Beja – Acebuches, ou Ofiolito de Beja-Acebuches, apresenta uma idade Silúrica – Eodévónica, embora idades mais antigas não sejam, em rigor, de excluir. Dados relativos à datação isotópica realizada pelo método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  indicam idades compreendidas entre os 342 e os 247 M. A. (Viseano), sendo interpretadas como representando o evento de arrefecimento pós – metamórfico aos 500°C (Oliveira, 1992).

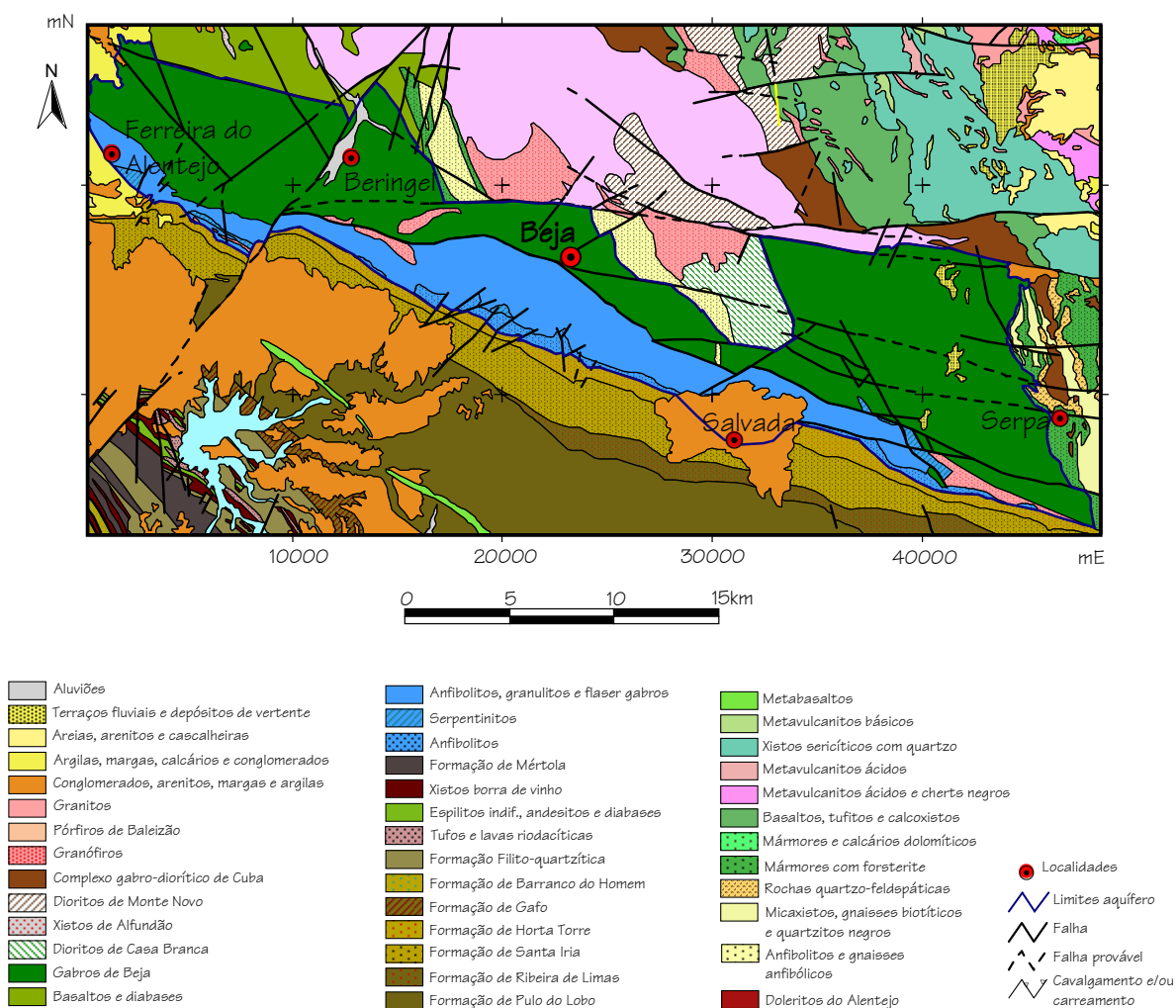


Figura 2.8 – Esboço geológico da envolvente aos gabros de Beja (adaptado da Carta Geológica 1:200000, Folha 8. Oliveira, 1988).

Este complexo caracteriza-se por apresentar três tipos distintos de litologia (Batista *et al.*, 1976; Andrade, 1977, 1979; Oliveira, 1992; Quesada *et al.*, 1994).

#### - Serpentinitos.

Esta litologia corresponde a peridotitos (plagioclásicos ou não) muito serpentinizados com texturas cumulativas residuais, por vezes intensamente deformadas. Estes peridotitos estão impregnados com magnetite e apresentam, geralmente, cor acinzentada com tons acastanhados ou esverdeados. De acordo com os estudos realizados por Batista *et al.* (1976) e Santos (1990), distinguem-se dois tipos de rochas serpentiniticas: (a) os serpentinitos em sentido estrito, constituídos fundamentalmente

por serpentina, observando-se ainda a presença de idingsite  $[MgO.Fe_2O_3.3SiO_2.4(H_2O)]$  e minério negro acompanhados pela presença esporádica de espinela rica em crómio, que derivam de peridotitos, e (b) os serpentinitos feldspáticos, identificáveis pela presença de manchas de cor branca (plagioclase) que sobressaem do material mais escuro. A sua composição mineralógica é: serpentina + labradorite + olivina + clinoanfíbola + zeólitos + espinela cromífera. Por aumento da percentagem de plagioclase esta rocha passa a gabro.

*- Metagabros:*

Esta litologia engloba “flaser gabros” e metatrondjemitos que são, regra geral, anfibolitos de grão médio a grosseiro mais ou menos foliados, por vezes com texturas do tipo “flaser”. De um modo geral, esta unidade é constituída por gabros (augite, labradorite, ilmenite com olivina, ortopiroxena e hornblenda acessórias) recristalizados em fácies granulítica (hiperstena, diópsido, labradorite – bitounite), metapiroxenitos (hornblenda, ilmenite e labradorite) e metatrondjemitos (quartzo, oligoclase e hornblenda). Os metagabros apresentam uma foliação muito bem marcada, sendo, nalguns casos, do tipo gnaissico com bandado mineralógico. Os metagabros são atravessados, com frequência, por veios pegmatóides com composição mineralógica semelhante.

*- Metavulcanitos básicos*

Também designada por metabasaltos, esta litologia é uma mistura de anfibolitos e xistos verdes, os primeiros de grão fino a médio e os últimos de grão fino. Estes metavulcanitos básicos localizam-se junto ao cavalgamento no limite Sul, e quando afloram juntos os anfibolitos passam gradualmente a xistos verdes que se encontram muito deformados (milonitos a ultramilonitos). São rochas perfeitamente orientadas de granularidade muito fina. Localmente observam-se texturas basálticas residuais, tendo sido identificadas estruturas mesoscópicas do tipo *pillow lava*. O quimismo é do tipo toleítico e a composição mineralógica consiste na presença de albite, anfíbola verde azulada e verde pálida, clorite, epídoto e esfena. A deformação é muito intensa, observando-se fracturas que correspondem, possivelmente, a fendas de tensão que são preenchidas por zeólitos (laumontite), epídoto e clorite.

O Complexo Básico de Odivelas e os Gabros de Beja são parte integrante do Complexo Plutono – Vulcânico de Odivelas que se localiza na parte setentrional da área em estudo. Neste ponto serão somente descritos os Gabros de Beja, uma vez que é esta litologia que corresponde ao sistema aquífero aqui estudado.

Os Gabros de Beja, que se desenvolvem mais para Norte formando uma zona bandada invertida, são rochas maciças, melanocráticas e sem qualquer orientação de natureza tectónica. Apresentam um quimismo do tipo toleítico com nítido enriquecimento em  $\text{TiO}_2$  e em  $\text{P}_2\text{O}_5$  nos termos mais fraccionados. As datações efectuadas pelo método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  em hornblenda ígnea apontam para uma idade compreendida entre os 337 e os 340 M.A. (Viseano superior) (Oliveira, 1992).

Esta litologia pode ser dividida em dois grupos. O primeiro grupo é denominado por Gabros Inferiores, em que as rochas dominantes são os gabros em sentido lato, normalmente muito plagioclásicos e contendo porções significativas de piroxena e olivina e percentagens menores de óxidos e anfíbolas. Alternando com este tipo de rochas ocorrem leitos de anortosito e, embora mais raros, existem níveis ultrabásicos de melotroctolito e melagabro olivínico, ambos serpentinizados. Os Gabros Inferiores caracterizam-se por incluir veios pegmatóides de plagioclase e anfíbola e podem exibir uma tonalidade esverdeada devido à presença de anfíbola actinolítica e clorite, que substituem minerais ferromagnesianos primários (Andrade, 1977, 1979; Andrade, 1983; Santos, 1990; Oliveira, 1992).

Os Gabros Superiores, que correspondem ao segundo grupo, caracterizam-se por não apresentarem um bandado, uma vez que sofreram uma alteração hidrotermal mais intensa do que os Gabros Inferiores. No entanto, assumem um aspecto concordante com o zonamento global da intrusão (Santos, 1990). Esta parte superior da intrusão contém gabros anfibólicos e ferrogabrodioritos aparentemente maciços. Numerosos filões plagiograníticos atravessam aquela litologia. A presença de hornblenda castanha confere-lhes um aspecto “mosqueado” e estão enriquecidos em óxidos de Fe e Ti e em  $\text{P}_2\text{O}_5$  (apatite) (Andrade, 1979, 1983; Oliveira, 1992). A acompanhar este enriquecimento há um enriquecimento metassomático em álcalis, sódio em particular (Andrade, 1979).

Em termos tectónicos, o maciço de Beja situa-se ao longo de um importante acidente tectónico de 1ª ordem (cavalgamento Ferreira – Ficalho) que separa a Zona Ossa Morena da Zona Sul Portuguesa. Este cavalgamento inclina cerca de 65° para N, colocando em contacto o maciço de Beja com a faixa devónica, localizada a Sul (Batista *et al.*, 1976; Andrade, 1977). Este acidente de 1ª ordem é rejeitado para NE, perto de Mombeja, por outro acidente muito importante, de orientação NE – SW, no qual está instalado o filão dolerítico do Alentejo.

O Complexo Máfico/Ultramáfico de Beja – Acebuches preserva pelo menos três fases de deformação. A primeira, D<sub>1</sub>, é representada por uma foliação milonítica associada a uma lineação de estriamento em que o sentido de cisalhamento mostra um transporte por obducção para N-NE. Esta fase está associada com a obducção inicial deste complexo com um continente a Norte. Concomitantemente terá ocorrido subducção, também para Norte (Batista *et al.*, 1976).

Segundo os mesmos autores, a segunda fase de deformação, D<sub>2</sub>, também provocou uma foliação milonítica em que a lineação de estiramento possui um sentido de cisalhamento para WNW-NW. Acidentes de orientação WNW-ESE jogaram como cisalhamentos esquerdos (assim como cavalgamentos com componente esquerda cisalhante importante) de rampas laterais em que a combinação de movimentos originou o aspecto desmembrado do complexo. Estas rampas laterais esquerdas de carreamentos de direcção NE-SW levemente inclinados para SE são os responsáveis pela presença, lado a lado, de rochas de grau de metamórfico muito diferente.

Estes acidentes foram retomados pela terceira fase de deformação D<sub>3</sub>, bem representada pelo acidente de Ferreira – Ficalho, fazendo com que o contacto entre os gabros não orientados e os dioritos orientados seja do tipo intrusivo. Porém, a hipótese de ser de natureza tectónica não está excluída, pois são frequentes acidentes menores subsidiários do cavalgamento principal (Batista *et al.*, 1976).



### 2.6.2. Hidrogeologia

O sistema aquífero dos Gabros de Beja ocupa uma área de 387 km<sup>2</sup> e constitui um dos mais importantes reservatórios de água subterrânea (Almeida, 2000d). Este aquífero está instalado em rochas cristalinas básicas na região semi – árida do Alentejo (Paralta *et. al.*, 2003).

A província alentejana, tal como muitas outras zonas mediterrânicas, tem períodos com falta de água potável e em situações mais graves, como por exemplo no caso de secas cíclicas, este factor chega a ameaçar o abastecimento público (como aconteceu em 1991, 1995 e 2005). O Alentejo depende grandemente dos recursos hídricos subterrâneos para o abastecimento público e para a agricultura. Cerca de 66% dos distritos alentejanos dependem da existência de poços de grande diâmetro e furos para exploração de água para consumo humano. Cerca de 77% do total dos recursos hídricos utilizados no abastecimento público provêm de água subterrânea. Na actividade agrícola, 48% da água utilizada tem origem subterrânea e a indústria contribui com a menor parcela, mas ainda assim 40% do total de água utilizada na indústria tem origem subterrânea (Paralta & Ribeiro, 2001).

Regra geral, este sistema apresenta-se como aquífero livre e a circulação de água subterrânea é realizada em meio fissurado, embora este aquífero possua algumas características semelhantes às de um meio poroso. A alteração que afecta as rochas que constituem o aquífero originou uma cobertura argilosa com uma espessura que, em média, se situa aproximadamente dos 3,5 m, seguindo-se uma zona alterada com espessura a rondar os 22m. Finalmente, existe uma zona fracturada que pode atingir entre 40 a 60m. A circulação de água subterrânea faz-se essencialmente na zona de alteração. Devido a este facto, a piezometria acompanha aproximadamente a topografia registando-se os valores mais elevados na região de Beja. Deste modo, o escoamento subterrâneo faz-se de W para E sendo o vale do Guadiana uma zona de descarga preferencial. Esta descarga realiza-se através de pequenas nascentes que se mantêm activas no Verão (Duque, 1997).

Quanto aos parâmetros hidráulicos, Ferreira *et al.* (2000) indicam um valor para a transmissividade (T) a variar entre 5 e 452  $\text{m}^2.\text{dia}^{-1}$ . Para um conjunto de 62 dados, Duque (1997) encontrou um valor médio de transmissividade de 58  $\text{m}^2.\text{dia}^{-1}$  e o valor máximo de 452  $\text{m}^2.\text{dia}^{-1}$ . Almeida *et al.* (2000d) apontam para um valor de transmissividade de 39  $\text{m}^2.\text{dia}^{-1}$ . A produtividade média (baseada em 132 leituras) é de cerca de 5  $\text{l.s}^{-1}$ , podendo atingir valores máximos na ordem dos 36  $\text{l.s}^{-1}$ , podendo este aquífero ser classificado como de produtividade média (Almeida *et al.*, 2000d). Chambel *et al.* (2002), apoiados nos valores de caudal instantâneo de 10 furos determinaram, para os Gabros de Beja, um valor médio de caudal instantâneo de 1,92  $\text{l.s}^{-1}$ .

A recarga faz-se directamente sobre os solos e rochas aflorantes sendo a área de recarga igual à área total do sistema aquífero (Fialho, 2003). Os valores de recarga média apresentados por Duque (1997) correspondem aproximadamente a 9  $\text{hm}^3.\text{ano}^{-1}$ , representando uma taxa de recarga de cerca de 4% da precipitação. Paralta (2001) considera para valor médio de recarga um valor que pode variar entre os 10 e 20%. Este resultado foi estimado a partir do balanço de cloretos e do balanço hídrico entre a precipitação e as extracções contabilizadas na bacia hidrográfica em Pisões, em Beja. O armazenamento permanente situa-se nos 87  $\text{hm}^3$  (Ferreira *et al.*, 2000).

De acordo com Almeida (2000d), o sistema encontra-se em regime de equilíbrio, pelo que, em termos médios, as saídas são iguais às entradas. Estima-se que 86% das saídas (7,75  $\text{hm}^3.\text{ano}^{-1}$ ) correspondam a extracções para abastecimento público e regadio e os restantes 14% (1,25  $\text{hm}^3.\text{ano}^{-1}$ ) às descargas naturais do sistema. As águas apresentam uma fácies do tipo bicarbonatada cálcica ou calco-magnésiana sendo bastante mineralizadas.

Este sistema aquífero é explorado pelas Câmaras Municipais de Beja, Serpa e Ferreira do Alentejo e por particulares (Fialho, 2003).

O Quadro 2.12 resume os valores encontrados para os parâmetros hidráulicos e para o balanço hídrico referentes aos Gabros de Beja.

**Quadro 2.12 – Resumo dos parâmetros hidráulicos e balanço hídrico para os Gabros de Beja.**

Parâmetro Hidráulico	Valores Médios
Transmissividade	58 m <sup>2</sup> .dia <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
Taxa de recarga	4% <sup>a</sup>
	10 – 20% <sup>b</sup>
Produtividade média	5 l.s <sup>-1</sup> <sup>c</sup>
Armazenamento	87 hm <sup>3</sup> <sup>d</sup>
Saídas	7,75 hm <sup>3</sup> .ano <sup>-1</sup> <sup>e</sup>
	1,25 hm <sup>3</sup> .ano <sup>-1</sup> <sup>f</sup>
Entradas	9 hm <sup>3</sup> .ano <sup>-1</sup> <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Duque (1997); <sup>b</sup>Paralta (2001); <sup>c</sup>Almeida *et al.* (2000d); <sup>d</sup>Ferreira *et al.* (2000);

<sup>e</sup>Para abastecimento público e regadio; <sup>f</sup>Descargas naturais do sistema.

### 2.6.3. Fisiografia

A zona onde se enquadra o sistema aquífero dos Gabros de Beja deriva da grande peneplanície do Alentejo, da qual se salientam poucos e modestos relevos. Regra geral, esta unidade é uma aplanação bem conservada, por vezes muito perfeita, outras vezes com ondulações suaves correspondentes a rugosidades residuais ou resultantes do rejuvenescimento lento. De entre os relevos residuais podem-se destacar os morros de Beja e de Serpa. Na área de Beja a altitude da peneplanície varia entre 200 e 230 m, mas aparecem com frequência cotas entre 160 e 180 m bem como áreas bastante mais elevadas (Oliveira, 1992).

#### 2.6.3.1. Bacia Hidrográfica

Embora o sistema aquífero dos Gabros de Beja se localize nas bacias hidrográficas do Guadiana e Sado, praticamente 75% do aquífero está situado na bacia hidrografia do rio Guadiana.

A bacia do Guadiana caracteriza-se por apresentar uma área de 11300 km<sup>2</sup> sendo delimitada a Norte pela bacia hidrográfica do Tejo, a Oeste pelas bacias dos rios Sado, Mira e Arade, a Sul pela bacia das ribeiras do Algarve e, finalmente, a Este pela fronteira com Espanha. O valor de evapotranspiração potencial média, calculada de acordo com o

valor de temperatura média diária e mensal, insolação, velocidade do vento e humidade, registados em 66 estações climáticas, é de 1229 mm. Este valor foi calculado considerando a série de valores correspondentes aos anos hidrológicos de 1941/42 a 1990/91. Por sua vez, o escoamento tem um valor de 1887 hm<sup>3</sup> e foi calculado com base na modelação matemática dos processos hidrológicos que ocorrem na bacia em questão (PNA, 2002 – W 23).

Sendo a maior bacia hidrográfica inteiramente portuguesa, a bacia do Sado ocupa uma área de 7692 km<sup>2</sup> e, de entre estes, cerca de 153 km<sup>2</sup> são ocupados pelos Gabros de Beja. Esta bacia apresenta uma orientação geral N – S e a sua largura é ligeiramente inferior ao seu comprimento. A Norte é delimitada pela bacia do Tejo, a Este pela bacia do Guadiana e a Sul e a Oeste pela bacia do Mira e por uma faixa costeira drenando directamente para o mar (Morais, 2000).

O valor relativo ao escoamento médio anual ponderado para o período compreendido entre 1941/42 e 1990/91 é de 175 mm, o que corresponde, aproximadamente, a um escoamento global de 1460 hm<sup>3</sup>. A irregularidade deste escoamento é muito acentuada, existindo grandes variações entre os anos mais secos e os anos mais húmidos. O período mais seco ocorre entre Maio e Outubro e o semestre húmido entre os meses de Novembro e Abril (Morais, 2000).

### 2.6.3.2. Dados Climáticos

No que se refere ao clima, a região em estudo apresenta um clima mediterrânico de características temperadas, por vezes com períodos plurianuais de seca. Este facto deve-se à sua localização interior Sul que beneficia do anticiclone subtropical e das características do relevo. Os Verões são quentes e secos e os Invernos pouco chuvosos, muitas vezes com precipitação de carácter torrencial.

- Precipitação, evapotranspiração real e humidade do ar

De acordo com os dados do Instituto de Meteorologia (2004, W 12), verifica-se que na estação meteorológica de Beja (M = 23293 m; P = -183143 m) a precipitação total anual para o ano hidrológico de 2002/03 foi de 582 mm, valor semelhante ao encontrado

para os valores normais do período 1961 – 1990. No Anexo I (Fig. A1.1 a) mostra-se o mapa de superfície relativo à precipitação total para Portugal continental para a série 1931 – 1960 (Atlas do Ambiente, 2004 – W 13). Verifica-se que, de um modo geral, os valores encontrados para a série mais antiga são semelhantes àqueles da série mais recente. O Quadro 2.13 sumaria os dados disponibilizados pelo Instituto de Meteorologia relativos à precipitação para a estação de Beja.

**Quadro 2.13 – Valores de precipitação (em mm) para a estação meteorológica de Beja**  
(Fonte: W 12).

Estação meteorológica	Ano 2002/03		Valores normais (1961/90) Média anual	Valores extremos	
	Total Anual	Máximo diário		Mínimo anual	Máximo anual
Beja	582	58	586	207	979

Quanto à evapotranspiração real, o mapa de superfície colorida presente no Anexo I (Fig. A1.1 b) indica que os valores médios anuais medidos na região em estudo são dos mais baixos encontrados no nosso país (entre 400 e 450 mm).

No mesmo anexo pode observar-se a carta relativa aos valores médios anuais para a humidade do ar (Fig. A1.1 c). O sistema aquífero dos Gabros de Beja localiza-se numa zona com percentagens médias anuais de humidade entre 75 e 80%.

- Temperatura

Esta zona do Alentejo caracteriza-se por apresentar valores de temperatura média que variam entre os 15,0 e os 16,0 °C (nas zonas ocidental e central do aquífero) e entre os 16,0 e 17,5 °C no extremo oriental, perto de Serpa (Anexo I, Fig. A1.1 d). Estes dados baseiam-se nos valores médios anuais apresentados na versão online do Atlas do Ambiente (2004, W 17). Ao comparar estes valores com os dados disponibilizados pelo Instituto de Meteorologia (2004, W 16) para a estação meteorológica de Beja (resumidos no Quadro 2.14), verifica-se que as semelhanças são evidentes.

Quadro 2.14 – Valores de temperatura (em °C) para a estação meteorológica de Beja  
(Fonte: W 16).

Estação meteorológica	Ano 2002/03	Valores normais (1961/90) Média anual	Valores extremos	
	Média anual		Mínimo (Ano)	Máximo (Ano)
Beja	17,2	16,2	15,0 (1972)	18,6 (1950)

- Vento

A estação meteorológica de Beja apresenta valores relativos à frequência e velocidade do vento (para o período compreendido entre 1951 – 1960) bastante variados. Assim, 31% dos ventos são do quadrante W (65% destes apresentam uma velocidade entre 21 e 51 km/h e os restantes 35% entre 6 e 21 km/h), enquanto que 19% sopram de NW. Neste último caso, velocidades que variam entre 6 e 21km/h são as mais frequentes. Ventos provenientes de N contribuem com 14% das existências e para os restantes quadrantes a incidência distribui-se equitativamente (Atlas do Ambiente, 2004 – W 18).

- Solo e vegetação

Os tipos de solos existentes na área de estudo são variados. O Atlas do Ambiente disponibilizado *online* no sítio do Instituto do Ambiente (2004, W 19), apresenta os vários tipos de solos que ocorrem na zona. Estes solos caracterizam-se por serem litossolos êutricos, vertissolos (crómicos, crómicos calcários e pélicos), planossolos êutricos e luvisolos (férricos, plínticos, vérticos, rodocrómicos cálcicos e gleizados álbicos).

No que respeita ao tipo de utilização dos solos, e de acordo com o Instituto do Ambiente (2004, W 22), a predominância é de solos agrícolas na zona de Ferreira do Alentejo e Beja e de solos florestais na zona de Serpa. Existem, no entanto, pequenas manchas de solos que correspondem a áreas sociais e de actividade industrial. Assim, em termos de limitações de utilização os solos correspondentes à zona ocidental e central do sistema aquífero (Ferreira do Alentejo e Beja) apresentam-se, regra geral, sem limitações ou com limitações moderadas, enquanto que na zona oriental (Serpa) a área ocupada por solos com limitações moderadas a severas é bastante maior.

Quanto ao coberto vegetal, a zona em estudo caracteriza-se por ser uma área de campina. Segundo Duque (1997), existem manchas de pomares e vinhas, zonas hortícolas, milho, trigo, girassol e prado. Pequenas áreas de montado (sobre e azinho) também estão presentes.

### 3. Métodos de Amostragem, Técnicas de Análise e Ensaios Laboratoriais

A realização deste estudo teve como objectivo conhecer sob que condições o arsénio é mobilizado para as águas subterrâneas em seis aquíferos de Portugal Continental e, se essa mobilização ocorrer, quais as concentrações em arsénio existentes naquele tipo de águas. Para a concretização dos objectivos propostos, colheram-se amostras de rocha (Vila Flor, Baião, Escusa e Beja), de sedimentos (Cacia e Mamodeiro), de filões de quartzo (Baião) e de água subterrânea nos seis locais seleccionados.

A apresentação deste capítulo não seguirá o modelo dos restantes, que se desenvolviam em torno dos seis locais de amostragem. Antes, o corpo deste capítulo será dividido de acordo com os diferentes meios amostrais e técnicas de análise/laboratoriais. Desta maneira, a sua redacção e consequente compreensão tornar-se-ão mais fáceis e intuitivas. Far-se-á a descrição dos métodos de amostragem empregues durante a colheita dos diferentes tipos de amostra e descrever-se-á também a metodologia inerente à preparação física e química dos diferentes meios amostrais. Por fim, explicar-se-ão os diversos ensaios laboratoriais utilizados para atingir os objectivos propostos e mencionar-se-ão também as técnicas de análise que foram utilizadas.

#### 3.1. Amostragem e Preparação Física

##### 3.1.1. Amostras de Rocha, Quartzo e Sedimento

A selecção dos locais de amostragem destes três meios amostrais não seguiu uma rede regular, embora tivesse havido a preocupação de realizar uma cobertura homogénea da área que se pretendia estudar.

Em Vila Flor (VF), Baião (B), Escusa (E) e Beja (Bj) a colheita das amostras de rocha foi realizada em afloramentos nos locais previstos ou o mais perto possível desses mesmos locais, tendo-se a precaução de colher, sempre que possível, rocha fresca. No



casos dos calcários dolomíticos de Escusa e dos gabros de Beja houve alguma dificuldade em colher amostras nos locais seleccionados devido à falta de afloramentos (por vezes foi mesmo impossível). Para algumas amostras de Baião foi bastante difícil colher rocha fresca nos locais previamente seleccionados. Os gabros de Beja foram colhidos em Janeiro de 2004 e os calcários dolomíticos de Escusa em Julho desse mesmo ano, enquanto que em Vila Flor a amostragem da Formação Filito-Quartzítica foi realizada em Março de 2005. Finalmente, as amostras dos granitos e dos filões de quartzo em Baião foram colhidas em Fevereiro de 2006.

Em Cacia (C) a colheita de sedimentos foi realizada em Dezembro de 2003 com um trado, pois os depósitos de praias antigas e de terraços fluviais estão subjacentes a um solo mais ou menos desenvolvido. Para além dos sedimentos, colheram também os primeiros centímetros de solo e em cada local de amostragem foi retirada uma amostra a cada 25 cm de profundidade, que foi tratada e analisada separadamente. A amostragem considerava-se terminada quando à vista desarmada e ao longo de 75 cm de profundidade de amostragem o sedimento apresentava características semelhantes ou quando, devido à presença de calhaus e/ou seixos, o avanço do trado era impossível.

Os sedimentos do Cretácico em Mamodeiro (M) foram colhidos em Dezembro de 2004 em cortes junto de bermas de estradas onde esta litologia aflora.

No total foram colhidas 160 amostras de rocha, solo, sedimento e filões de quartzo, distribuídas da seguinte forma: Maciço Antigo Indiferenciado em Vila Flor – 14; Maciço Antigo Indiferenciado em Baião – 21 de granito e 6 de filões de quartzo; Neogénico de Aveiro em Cacia – 77; Cretácico de Aveiro em Mamodeiro – 14; Calcários Dolomíticos de Escusa – 9; Gabros de Beja – 19. Em Vila Flor, Baião, Cacia e Mamodeiro todas as amostras previstas foram colhidas, enquanto que nos restantes locais o número de amostras colhidas foi inferior ao inicialmente previsto devido à já referida ausência de afloramentos. Duplicados de campo foram realizados em cerca de 10% do total de amostras colhidas.

Nas figuras A2.1 a A2.6 (Anexo II) estão localizados os pontos de amostragem das 6 zonas geográficas seleccionadas para este estudo.

### 3.1.1.1. Preparação Física

No laboratório as amostras de rocha e de quartzo foram lavadas, secas em estufa a 40° C e, quando necessário, foi retirada a sua capa de alteração. As amostras de sedimentos foram secas à mesma temperatura e retiraram-se os elementos de maiores dimensões. Uma porção de cada amostra foi armazenada tal qual em arquivo. A restante foi fragmentada num moinho de maxilas *Retsch*® BB1/A, homogeneizada e uma parte posteriormente quarteada. Novamente, uma porção de amostra moída foi armazenada em arquivo (cerca de metade), enquanto que a outra foi peneirada com malha plástica de 2 mm de abertura, tendo-se retido para este estudo a fracção infra crivo (<2 mm) e eliminado a fracção >2 mm. A fracção <2 mm foi homogeneizada e quarteada; uma parte da amostra moída foi armazenada em arquivo, outra parte guardada para posterior utilização e uma porção de cerca de 50 g foi moída num moinho de argolas de ágata *TEMA*® T100A, sendo posteriormente utilizada para a análise total.

A figura 3.1 resume, em esquema, a metodologia adoptada no que respeita à preparação física das amostras de rocha, filões de quartzo e sedimentos.

### 3.1.2. Amostras de Água Subterrânea

Os locais de amostragem das águas subterrâneas foram seleccionados tendo em conta os teores totais em As existentes nas amostras de rocha, quartzo ou sedimento. Durante o planeamento das campanhas de amostragem houve novamente o cuidado de se fazer uma cobertura homogénea das zonas em estudo. Assim, nas imediações das amostras com maiores teores em arsénio, seleccionaram-se poços de grande diâmetro ou furos domésticos de extracção de água para realizar a colheita. Sempre que a amostragem foi efectuada em furos domésticos, houve o cuidado de assegurar que a amostra de água era representativa (bombada directamente do furo e não de um depósito onde estivesse armazenada).

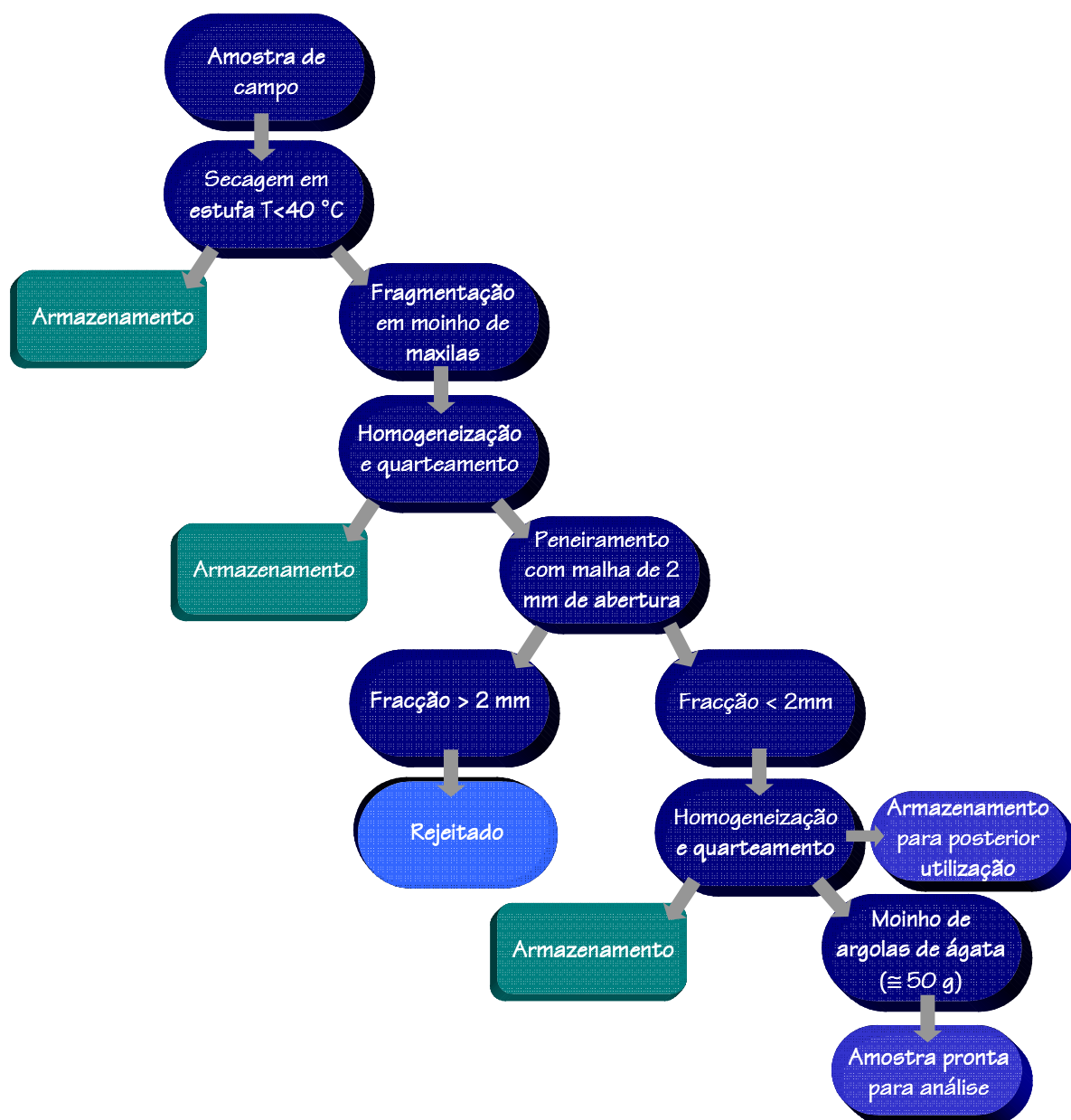


Figura 3.1 – Esquema da metodologia adoptada na preparação física das amostras de rocha, quartzo e sedimento.

A colheita das amostras de água subterrânea foi realizada com base na metodologia proposta por Barcelona *et al.*, (1985) e pela EPA (1991, W 26) e o armazenamento seguiu as normas referidas pela EPA (1982).

Em Vila Flor houve alguma dificuldade (por vezes foi mesmo impossível) em encontrar poços de grande diâmetro ou furos de extracção de água em locais onde seria importante realizar a amostragem de água subterrânea, como, por exemplo, nas

imediações da amostra de rocha VF 10. Em Baião a colheita realizou-se sempre em furos de exploração de água pertencentes a residentes. Em Escusa houve também alguma dificuldade em encontrar poços de grande diâmetro ou furos de extracção de água para realizar a amostragem, mas como nesta área os teores em As nas rochas eram substancialmente menores, este problema não foi tão pertinente. A amostragem foi realizada durante o ano de 2006; Janeiro e Março para Cacia e Mamodeiro, respectivamente, em Abril para Vila Flor, as amostras de Escusa e Beja foram colhidas em Maio e as amostras de Baião em Outubro. No total foram colhidas 44 amostras de água subterrânea, correspondendo 6 amostras a Vila Flor (VF AG), 10 a Baião (B AG), 12 a Cacia (C AG), 6 a Mamodeiro (M AG), 4 a Escusa (E AG) e, finalmente, 6 a Beja (Bj AG). Em cada local 10% das amostras foram duplicadas, tendo sido atribuída a designação de duplicados de laboratório. As figuras A2.7 a 2.12 (Anexo II) mostram a localização dos diferentes pontos de amostragem de água subterrânea nos 6 locais seleccionados para este estudo.

Nos poços de grande diâmetro instalou-se uma moto-bomba que bombeava directa e continuamente para uma célula de fluxo da *Eijkelkamp*<sup>®</sup>, enquanto que nos casos em que se amostrou furos domésticos essa mesma célula de fluxo era alimentada continuamente pela torneira de saída de água. A monitorização dos parâmetros pH, temperatura, Eh, condutividade eléctrica, teor total de sólidos dissolvidos e oxigénio dissolvido foi realizada constantemente através de aparelhos de medida da *Hanna Instruments*<sup>®</sup> cujos eléctrodos foram colocados na célula de fluxo. A determinação dos parâmetros pH, temperatura e Eh foi realizada por microprocessadores HI9024 (um com eléctrodo para determinação de pH calibrado com soluções padrão de pH 4 e 7 com compensação automática da temperatura e outro com eléctrodo para determinação de Eh). A determinação da condutividade eléctrica e do teor total de sólidos dissolvidos foi realizada com um microprocessador HI9835 com compensação automática de temperatura tendo sido calibrado com soluções padrão de 84 e 1413  $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ . A determinação do parâmetro oxigénio dissolvido foi realizada com um microprocessador HI9141 com calibração automática em ar saturado efectuada previamente a cada

medição. No campo foi também efectuada a determinação da alcalinidade (sob a forma de  $\text{HCO}_3^-$ ), através da titulação com um titulador digital *Hach*<sup>®</sup>. O volume titulado foi de 100 ml utilizando-se como indicador verde de bromocresol e como solução tituladora  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,16N ou 1,6N, dependendo se a água a titular apresentava pH inferior ou superior a 6, respectivamente. O ponto de viragem é dado pela mudança de cor azul para verde, que indica um pH  $\approx$  4,5. Após a estabilização dos parâmetros pH, temperatura, Eh, condutividade e oxigénio dissolvido, as amostras foram filtradas com filtros *Millipore*<sup>®</sup> 0,45  $\mu\text{m}$  e em cada local foram colhidas duas amostras em frascos de polietileno previamente lavados com detergente alcalino, passados por água desmineralizada e finalmente enxaguados com a água a amostrar imediatamente antes da colheita. Uma amostra foi acidificada com  $\text{HNO}_3$  a 65% enquanto que a outra foi deixada tal qual. Todos os frascos foram transportados em malas térmicas e armazenados no frigorífico a uma temperatura de 4 °C até se realizarem as análises químicas. A figura 3.2 apresenta, em esquema, a metodologia adoptada para a colheita de amostras de água subterrânea.

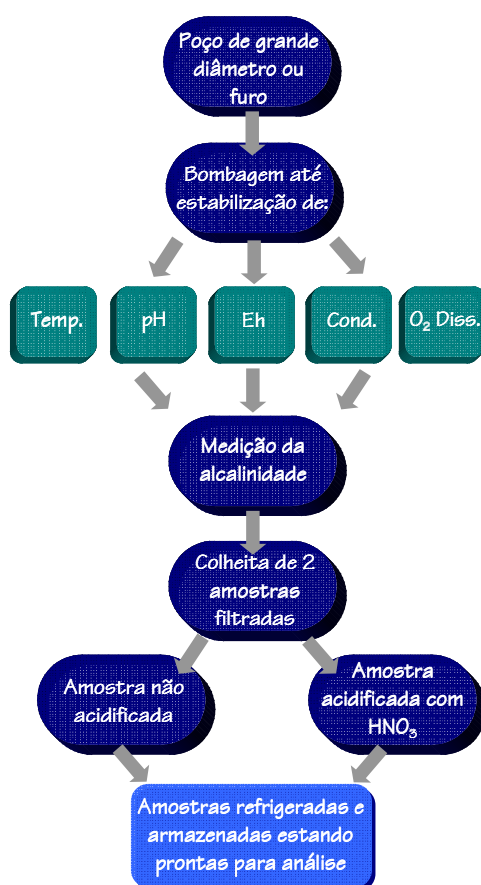


Figura 3.2 – Esquema da metodologia adoptada para a colheita de amostras de água subterrânea.

### 3.1.3. Amostras de Água da Chuva

A colheita das águas da chuva decorreu entre Dezembro de 2006 e Abril de 2007, e para o efeito em cada zona de estudo foram colocados ao ar livre, longe de telhados, caleiras, árvores, etc., dois recipientes de polietileno com 5 l de capacidade cada. No bocal de cada recipiente foi colocado um funil de grandes dimensões com o objectivo de aumentar a área de captação. As amostras foram filtradas para retirar as partículas de maior dimensão que pudessem ter sido transportadas pelo vento e refrigeradas até análise.

## 3.2. Técnicas de Análise e Ensaios Laboratoriais

### 3.2.1. Análise de Teores Totais das Amostras de Rocha, Sedimento e Quartzo por ICP-MS

A análise química total das amostras de rocha, sedimento e quartzo foi realizada num laboratório canadiano acreditado (ACME Analytical Laboratories Ltd., ISO 9001:2000).

A preparação química das amostras em estudo envolveu a decomposição de 0,5 g de cada amostra com mistura triácida (HCl, HNO<sub>3</sub> e HF na proporção de 3:2:1). A decomposição ácida foi realizada a 95°C durante uma hora tendo sido analisados por ICP-MS 36 elementos (ACME, 2006 – W 27). No Quadro 3.1 indicam-se os elementos analisados e os seus respectivos limites de detecção inferior e superior.

**Quadro 3.1 – Limites de detecção inferior e superior para os elementos analisados por ICP-MS nas amostras de rocha, sedimento e quartzo (Fonte: W 27).**

Elemento	Limites de detecção		Elemento	Limites de detecção	
	Inferior	Superior		Inferior	Superior
Ag (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	100	B (mg.kg <sup>-1</sup> )	1	2000
Al (%)	0,01	10	Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	1	10000
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,5	10000	Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	2000
Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	0,5	100	Ca (%)	0,01	40

**Quadro 3.1 (continuação) – Limites de detecção inferior e superior para os elementos analisados por ICP-MS nas amostras de rocha, sedimento e quartzo (Fonte: W 27).**

Elemento	Limites de detecção		Elemento	Limites de detecção	
	Inferior	Superior		Inferior	Superior
Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	2000	P (%)	0,001	5
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	2000	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	10000
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	1	10000	S (%)	0,05	10
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	10000	Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	2000
Fe (%)	0,01	40	Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	100
Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	1	1000	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,5	100
Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,01	100	Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	1	10000
K (%)	0,01	10	Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	2000
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	1	10000	Ti (%)	0,001	10
Mg (%)	0,01	30	Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	1000
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	1	10000	U (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	2000
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	2000	V (mg.kg <sup>-1</sup> )	2	10000
Na (%)	0,001	10	W (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	100
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,1	10000	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	1	10000

Para controlo da repetibilidade dos resultados foram realizados duplicados de cerca de 10% das amostras, designados por duplicados de laboratório.

### 3.2.2. Análise de Teores Totais das Amostras de Água Subterrânea por ICP-MS, Cromatografia Iónica e Espectrofotocolorimetria

A análise de Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr foi realizada por ICP – MS nas amostras de água acidificadas num laboratório canadiano certificado (ACME Analytical Laboratories Ltd., ISO 9001:2000). A determinação de Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foi realizada por cromatografia iónica e a determinação de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> por espectrofotocolorimetria na amostra não acidificada no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Para controlo da repetibilidade dos resultados, foram realizados duplicados de cerca de 10% das amostras, designados por duplicados de laboratório. No Quadro 3.2 indicam-se os limites de detecção inferiores dos aniões/elementos analisados.

Quadro 3.2 – Limites de detecção inferiores para os elementos/iões analisados por ICP-MS e cromatografia iónica nas amostras de água subterrânea (Fontes: W 27 e Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro).

Elemento/lão	Limite de detecção	Elemento/lão	Limite de detecção
Ag ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	Nb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
Al ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1	Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,5	Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,2
Au ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	$\text{NO}_2^-$ ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	100
B ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	5	$\text{NO}_3^-$ (mg.l <sup>-1</sup> )	1
Ba ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	Os ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05
Be ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	20
Bi ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,1
Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	5	Pd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,2
Ca ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	50	Pr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
Cd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	Pt ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
Ce ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01	Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
$\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1	Re ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
Co ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,02	Rh ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
Cr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,5	Ru ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05
Cs ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01	Sb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05
Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,1	Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1
Dy ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01	Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,5
Er ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01	Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1
Eu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01	Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,02
Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	10	Sn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05
Ga ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg.l <sup>-1</sup> )	1
Gd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01	Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
Ge ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	Ta ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,02
$\text{HCO}_3^-$ (mg.l <sup>-1</sup> )	10	Tb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
Hf ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,02	Te ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05
Hg ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,1	Th ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05
Ho ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01	Ti ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	10
In ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01	Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
Ir ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	Tm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
K ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	50	U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,02
La ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01	V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,2
Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,1	W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,02
Lu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01	Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
Mg ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	50	Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,01
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,5
Mo ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,1	Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,02
Na ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	50		



### 3.2.3. Análise de Teores Totais das Amostras de Água da Chuva por ICP-MS

Este tipo de amostras foi analisado por ICP-MS no mesmo laboratório canadiano certificado (ACME Analytical Laboratories Ltd., ISO 9001:2000) para os mesmos 72 iões analisados para as águas subterrâneas. A consulta do Quadro 3.2 permite observar os limites de detecção inferiores.

### 3.2.4. Difracção de Raios X

A preparação das amostras para análise por difracção de raios X envolveu a realização de agregados não orientados (fracção granulométrica  $<63\ \mu\text{m}$ ) e agregados orientados (fracção granulométrica  $<2\ \mu\text{m}$ ). Para os primeiros, uma porção da amostra foi colocada num porta-amostras de alumínio comprimindo levemente o pó para não ser conferida uma orientação preferencial aos cristais, enquanto que para os segundos a metodologia utilizada foi a proposta por Gomes (1988). Para ambas as fracções, a análise foi efectuada no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro com um difractómetro *Philips X'Pert PW 3040/60*<sup>®</sup>.

Nos agregados não orientados o ângulo de varrimento  $2\theta$  foi de  $4^\circ$  a  $60^\circ$  e a análise dos difractogramas foi realizada com base nas tabelas de Brindley & Brown (1980), onde se obtiveram os valores do espaçamento a partir dos quais se identificaram os minerais correspondentes.

Para os agregados orientados o ângulo de varrimento  $2\theta$  variou entre  $2^\circ$  e  $14^\circ$  e a análise de 4 difractogramas por cada amostra (amostra natural, amostra com adição de etilenoglicol e amostra aquecida a  $300^\circ\text{C}$  e a  $500^\circ\text{C}$ ) permitiu identificar e quantificar os minerais da fracção argilosa.

No total foram analisadas 47 amostras, correspondendo 7 amostras a Vila Flor (VF 1, VF 2, VF 6, VF 7, VF 10, VF 11 e VF 13), 12 amostras a Baião (B 1, B 4, B 5, B 6, B 7, B 8, B 9, B 11, B 16, B 17, B 18 e B 20), 10 amostras a Cacia (C 1.1, C 3.1, C 7.1, C 8.1, C 11.1, C 12.1, C 14.1, C 15.1, C 17.1 e C 18.1), 8 amostras a Mamodeiro (M 2, M 4, M 5, M 6, M 9, M 10, M 11 e M 14), 5 amostras a Escusa (E 1, E 3, E 6, E 7 e E 9) e, finalmente, 5 amostras a

Beja (Bj 12, Bj 13, Bj 14, Bj 17 e Bj 19). Nas amostras de Cacia, a análise por difracção de raios X incidiu sobre os primeiros 25 cm de material pois, como se verificará posteriormente, foi nessa porção que foram identificados os maiores teores em As. Assim, introduz-se agora o termo amostra de solo que corresponde aos primeiros 25 cm das amostras de Cacia.

### 3.2.5. Microsonda Electrónica

A preparação das amostras envolveu a realização de 15 lâminas polidas respeitantes às amostras de rocha de Vila Flor, Baião, Escusa e Beja, aos sedimentos de Mamodeiro e solos de Cacia. Esta preparação foi realizada pelo Laboratório de Lâminas Delgadas do Departamento de Geologia da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Previamente à realização da análise através desta técnica, as amostras foram observadas ao microscópio petrográfico de luz transmitida para se identificarem possíveis minerais de As e Fe e consequentemente referenciar alguns pontos para posterior análise.

As amostras foram metalizadas com fio de carbono momentos antes da análise, realizada no INETI em São Mamede de Infesta, Porto, Portugal, com um equipamento *JEOL JXA8500F*®. Na totalidade foram analisadas 12 amostras de rocha, 2 de solo e 2 de sedimento, correspondendo às 6 zonas: Vila Flor (5 amostras – VF 1, VF 7, VF 10, VF 11 e VF 13), Baião (3 amostras – B 5, B 17 e B 20), Cacia (2 amostras – C 1.1 e C 17.1), Mamodeiro (2 amostras – M 6 e M 10), Escusa (2 amostras – E 1 e E 7) e Beja (2 amostras – Bj 17 e Bj 19). Este grupo foi seleccionado de entre as amostras que foram analisadas por difracção de raios X e sendo as que apresentavam maiores teores em As.

### 3.2.6. Extracção Química Selectiva Sequencial

A importância de conhecer a concentração de um determinado elemento numa certa amostra não se restringe somente ao conhecimento do seu teor total. Para avaliar o impacto que um determinado elemento tem no meio ambiente, é necessário conhecer a

sua distribuição nas diferentes fases mineralógicas do meio amostral analisado, pois assim poder-se-á prever o comportamento desse elemento, em particular a sua solubilidade, mobilidade, bio-disponibilidade e, conseqüentemente, toxicidade (McBride, 1989; Alloway, 1995; Tack & Verloo, 1995 *in* Kim & McBride, 2006) Esta é a principal vantagem da extracção química selectiva, que pode ser sequencial ou parcial. Esta técnica tem vindo a ser desenvolvida desde as décadas de 1950 e 1960 (Patinha, 2002) até à actualidade, estudando-se também a possibilidade de realizar extracções sequenciais de metais em amostras sólidas através de uma micro coluna (Chomchoei *et al.*, 2004).

A extracção química selectiva sequencial foi o método utilizado para este estudo, assumindo-se que os reagentes utilizados são capazes de dissolver selectivamente uma certa fase mineralógica da amostra sem solubilizar as restantes. Apesar das vantagens apresentadas pela extracção química selectiva sequencial relativamente à análise dos teores totais das amostras analisadas, existem, no entanto, alguns problemas associados às técnicas de dissolução. Esses problemas estão intimamente ligados com a simulação dos processos naturais, com reagentes fracos e reacções lentas em contraposição com reagentes fortes e reacções rápidas criadas em laboratório (Cardoso Fonseca & Ferreira da Silva, 1997). Devido aos efeitos da matriz envolvidos nos processos químicos, não existe também consenso geral acerca da escolha dos reagentes utilizados na extracção das diferentes fases suporte existentes na amostra (Kersten & Forstner, 1989 *in* Cardoso Fonseca & Ferreira da Silva, 1997). Para além dos efeitos da matriz, e de acordo com Cardoso Fonseca *et al.* (1999), existem ainda outros factores que podem influenciar o sucesso de uma sequência de extracção, destacando-se as propriedades químicas dos reagentes, a sua selectividade e posição na sequência de extracção e os parâmetros experimentais (tempo e natureza do contacto, peso da amostra vs. volume da solução, etc.).

Das seis zonas de estudo, um total de 12 amostras de rocha (Vila Flor, Baião, Escusa e Beja), 2 de sedimento (Mamodeiro) e 2 de solo (Cacia) foi seleccionado para ser submetido ao método de extracção química selectiva sequencial: Vila Flor – 5 amostras (VF 1, VF 7, VF 10, VF 11 e VF 13), Baião – 3 amostras (B 5, B 17 e B20), Cacia – 2

amostras (C 1.1 e C 17.1), Mamodeiro – 2 amostras (M 6 e M 10), Escusa – 2 amostras (E 1 e E 7) e Beja – 2 amostras (Bj 17 e Bj 19). As amostras de rocha, sedimento e solo pertencentes a este conjunto são aquelas que apresentaram no conjunto teores em As mais elevados.

A sequência adoptada para este trabalho foi a desenvolvida por Cardoso Fonseca (1981), tendo sido posteriormente comprovada por Patinha (2002) como sendo adequada para extracção do As, embora as diferenças na composição da matriz (silicatada ou carbonatada) tivessem influenciado os resultados de extracção quando a autora utilizou amostras de solos dopadas com minerais de As – arsenopirite, escorodite, tenantite e conicalcite.

Neste trabalho esta técnica envolveu uma sequência de 7 etapas de extracção iniciando-se com os reagentes mais fracos e terminando-se com a decomposição triácida da amostra. Os reagentes utilizados em cada etapa foram (Cardoso Fonseca *et al.*, 1999):

- **Etapas 1** – Água da chuva. Extracção dos elementos hidrossolúveis;
- **Etapas 2** – Acetato de amónio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) 1M a pH  $\approx$  4,5. Extracção dos elementos associados aos catiões de troca e aos carbonatos.  
Minerais de As dissolvidos - conicalcite;
- **Etapas 3** – Cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OHHCl}$ ) 0,1M a pH 2. Extracção dos elementos associados aos óxidos de Mn;
- **Etapas 4** – Reagente de Tamm [ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,175M –  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1M] no escuro a pH 3,3. Extracção dos elementos associados aos óxidos de Fe amorfos.  
Minerais de As dissolvidos - arsenopirite, escorodite, conicalcite;
- **Etapas 5** – Peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 30%. Extracção dos elementos associados à matéria orgânica e/ou parcialmente aos sulfuretos.  
Minerais de As dissolvidos - arsenopirite, escorodite, tenantite, conicalcite;

- **Etapa 6** – Reagente de Tamm  $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 0,175M} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 0,1M}]$  sob radiação ultravioleta a pH 3,3. Extracção dos elementos associados aos óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos. Minerais de As dissolvidos - arsenopirite, escorodite, tenantite;
- **Etapa 7** – Ataque com mistura triácida ( $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{HF}$ ). Extracção dos elementos associados ao resíduo silicatado, aos óxidos e sulfuretos mais resistentes e aos minerais de argila. Minerais de As dissolvidos - arsenopirite, escorodite.

### 3.2.6.1. Extracção com água da chuva

A possível existência de elementos associados a fases hidrossolúveis foi investigada através da agitação de cada amostra (1 g) com 25 ml de água da chuva pertencente a cada local de estudo e que tinha sido previamente colhida. Os tempos de agitação foram de 20, 40, 80, 160, 320 e 640 minutos. Terminado cada um destes intervalos de agitação, as amostras foram centrifugadas e filtradas. O respectivo resíduo de centrifugação resultante foi utilizado para a agitação subsequente com uma nova solução, enquanto que solução retida foi utilizada para a análise dos elementos As, Ca, Fe, Mg e Mn.

### 3.2.6.2. Extracção com acetato de amónio

A extracção com a solução de acetato de amónio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) 1M a pH  $\approx 4,5$  foi realizada com o objectivo de verificar a presença de elementos associados aos catiões de troca e aos carbonatos. O acetato de amónio 1M foi preparado dissolvendo-se 77,08 g de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  em 1000 ml de água desmineralizada. O ajuste do pH foi efectuado através da adição de pequenos volumes de ácido acético até se atingir o valor de pH pretendido.

Ao resíduo de centrifugação proveniente do último intervalo de agitação da etapa anterior adicionaram-se 20 ml de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1M a pH  $\approx 4,5$  e os tempos de agitação foram de 20, 40, 80, 160 e 320 minutos. Terminado cada um destes intervalos de agitação, as amostras foram centrifugadas e filtradas. O respectivo resíduo de centrifugação resultante foi utilizado para a agitação subsequente com uma nova

solução, enquanto que solução retida foi evaporada a uma temperatura aproximada de 50 °C. A retoma do resíduo final foi realizada adicionando-se 10 ml de HCl 6M, aos quais foi adicionada água desmineralizada até perfazer 25 ml. A solução resultante foi utilizada para a análise dos elementos As, Ca, Fe, Mg e Mn.

### **3.2.6.3. Extracção com cloridrato de hidroxilamina 0,05M numa solução de ácido nítrico 0,026M a pH 2,0**

O cloridrato de hidroxilamina é um reagente conhecido como sendo capaz de extrair elementos associados aos óxidos de Mn.

A solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 0,026M foi efectuada diluindo 3,6 ml de  $\text{HNO}_3$  a 65% em 2000 ml de água desmineralizada. O cloridrato de hidroxilamina 0,05M foi preparado dissolvendo-se 6,949 g de cloridrato de hidroxilamina em 2000 ml da solução de  $\text{HNO}_3$  0,026M previamente preparada.

Ao resíduo de centrifugação proveniente do último intervalo de agitação da etapa anterior adicionaram-se 20 ml de cloridrato de hidroxilamina 0,05M numa solução de ácido nítrico 0,026M a pH 2,0. Os tempos de agitação foram de 20, 40, 80, 160 e 320 minutos. Terminado cada um destes intervalos de agitação, as amostras foram centrifugadas e filtradas. O respectivo resíduo de centrifugação foi utilizado para a agitação subsequente com uma nova solução, enquanto que a solução retida foi evaporada, uma vez que foi necessário destruir o cloridrato de hidroxilamina; a presença deste reagente provoca uma má reprodutibilidade dos resultados quando se analisam soluções com chama ar/acetileno (Cardoso Fonseca & Martin, 1986). Deste modo, ao resíduo da evaporação de cada intervalo de agitação adicionaram-se 2 ml de  $\text{HNO}_3$  a 65% que foram totalmente evaporados a uma temperatura aproximada de 50 °C. A retoma do resíduo final foi realizada adicionando-se 10 ml de HCl 6M, aos quais foi adicionada água desmineralizada até perfazer 25 ml. A solução resultante foi utilizada para a análise dos elementos As, Ca, Fe, Mg e Mn.

### **3.2.6.4. Extracção com reagente de Tamm (pH 3,3) no escuro**

O reagente de Tamm é uma mistura de ácido oxálico [ $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ] com oxalato de amónio [ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]. A solução foi preparada dissolvendo 25,2 g de ácido oxálico e

49,8 g de oxalato de amónio em 2000 ml. Em condições de ausência de luz, o reagente de Tamm extrai os elementos associados aos óxidos e hidróxidos de Fe amorfos.

Ao resíduo de centrifugação proveniente do último intervalo de agitação da etapa anterior adicionaram-se 40 ml de reagente de Tamm. Os tempos de agitação foram de 20, 40, 80, 160 e 320 minutos. As amostras foram centrifugadas e filtradas após o término de cada um desses intervalos de agitação. O respectivo resíduo de centrifugação resultante foi armazenado para ser utilizado na etapa de extracção seguinte com uma nova solução, enquanto que à solução retida foram adicionados 20 ml de água-régia para destruição do reagente de Tamm, pois este provoca uma diminuição de sinal particularmente intensa no caso do Fe (Ferreira da Silva, 1995). Após a evaporação total a uma temperatura aproximada de 50 °C, adicionaram-se 3 ml de peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) a 30% que foram completamente evaporados à mesma temperatura. A retoma do resíduo final foi realizada adicionando-se 10 ml de HCl 6M, aos quais se adicionou água desmineralizada até perfazer 25 ml. A solução resultante foi utilizada para a análise dos elementos As, Ca, Fe, Mg e Mn.

#### **3.2.6.5. Extracção com peróxido de hidrogénio a 30%**

Os elementos associados aos sulfuretos e/ou à matéria orgânica são extraídos com a utilização de  $H_2O_2$  a 30%.

Ao resíduo de centrifugação proveniente do último intervalo de agitação da etapa anterior adicionaram-se 5 ml de  $H_2O_2$  a 30% e colocaram-se as amostras numa placa de alumínio apropriada para manter a temperatura constante a 60 °C e evaporar a solução. No caso de alguma amostra apresentar uma reacção violenta, adicionaram-se 2 a 3 gotas de etanol. Após evaporação total adicionaram-se 10 ml de acetato de amónio a pH  $\approx 4,5$  e agitaram-se as amostras durante uma hora. Terminada a agitação, as amostras foram centrifugadas e filtradas. O respectivo resíduo de centrifugação foi armazenado para a adição de um novo volume de  $H_2O_2$  e a solução retida sofreu evaporação total. A retoma do resíduo final foi realizada adicionando-se 10 ml de HCl 6M, aos quais se adicionou água desmineralizada até perfazer 25 ml. A solução resultante foi utilizada

para a análise dos elementos As, Ca, Fe, Mg e Mn. A adição de volumes de  $H_2O_2$  cada vez maiores (5 ml, 15 ml, 30 ml, etc.) foi terminada assim que deixou de haver reacção.

### 3.2.6.6. Extracção com reagente de Tamm a pH 3,3 sob radiação U. V.

Sob radiação U. V. o reagente de Tamm tem a capacidade de colocar em solução os elementos associados aos óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos.

Ao resíduo de centrifugação proveniente do último intervalo de agitação da etapa anterior adicionaram-se 40 ml de reagente de Tamm. As amostras foram colocadas sob uma lâmpada de radiação U. V. durante intervalos de 20, 40, 80, 160 e 320 minutos, agitando-se periodicamente para favorecer a reacção. As amostras foram centrifugadas e filtradas após o término de cada intervalo de exposição à radiação U. V. O respectivo resíduo de centrifugação do último intervalo de agitação foi armazenado para ser utilizado na etapa de extracção subsequente com uma nova solução. A partir deste ponto, todo o modo operativo de destruição do reagente de Tamm é semelhante ao efectuado no ponto 3.2.6.4., pelo que aqui não se descreverá novamente esta metodologia.

### 3.2.6.7. Ataque ácido ao resíduo

O ataque triácido dissolve parcialmente os elementos ligados à matriz silicatada (minerais de argila) e aos óxidos e sulfuretos resistentes.

Os tubos de agitação foram lavados com água desmineralizada de modo a que o resíduo de centrifugação proveniente do último intervalo de agitação da etapa anterior fosse transferido para copos de *teflon*. A evaporação total da água foi realizada numa placa a uma temperatura de 50 °C. O ataque ácido foi realizado com mistura triácida (3 ml de HCl a 37%, 2 ml de  $HNO_3$  a 65% e 1 ml de HF a 40%) e a solução sofreu evaporação total. A retoma do resíduo final foi realizada adicionando-se 10 ml de HCl 6M, aos quais foi adicionada água desmineralizada até perfazer 25 ml. Após centrifugação e filtragem, a solução resultante foi utilizada para a análise dos elementos As, Ca, Fe, Mg e Mn.

A figura 3.3 resume, em esquema, o modo operacional da extracção química selectiva sequencial adoptado para este estudo.





Figura 3.3 – Esquema do modo operacional da extracção química selectiva sequencial.

Apesar dos teores totais em As, Ca, Fe, Mg e Mn serem já conhecidos através da análise total da amostras por ICP – MS realizada nos ACME Analytical Laboratories, as amostras seleccionadas para a realização desta técnica foram novamente analisadas para os elementos acima mencionados. Para o efeito, em cada amostra foram criadas cinco réplicas que após terem sofrido uma decomposição com mistura triácida foram analisadas por espectrofotometria de absorção atómica para os elementos Ca, Fe, Mg e Mn e por espectrofotometria de absorção atómica com geração de hidretos para o As. A média aritmética das cinco leituras respeitantes às concentrações de cada elemento foi tomada como teor representativo desse elemento em cada amostra. No ensaio foram incluídos dois brancos. O valor de RSD% (desvio padrão relativo – medida de precisão) foi calculado com base na equação (3.1):

$$RSD\% = \frac{\text{Desvio Padrão}}{\text{Média}} \times 100 \quad (3.1)$$

As análises foram realizadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, tendo-se utilizado para o efeito um espectrofotómetro de absorção atómica GBC® 906 e um espectrofotómetro de absorção atómica Avanta  $\Sigma$  com um gerador de hidretos GBC® HG 3000.

Para a determinação dos teores de As, as soluções necessitaram de sofrer uma preparação prévia, já que a eficiência do equipamento para a geração de hidretos de As depende fortemente do estado de valência do elemento. Deste modo, uma vez que essa mesma eficiência é superior para As(III) – a precisão é duas vezes superior para análises de As(III) do que para As(V) – e porque não se conhece o estado de valência do As em solução, é necessário que todo o As em solução esteja no estado de oxidação 3+. Para atingir esse objectivo, a solução a analisar foi dividida em duas partes, a primeira para a análise de As e a segunda para a análise de Ca, Fe, Mg e Mn. Assim, para a análise de As pipetaram-se 10 ml da solução pronta para análise à qual se adicionou 1 ml de HCl 5 M (104 ml de HCl a 37% em 250 ml de água desmineralizada) e 1 ml de KI a 20% (50 g de KI em 250 ml de água desmineralizada). A solução resultante foi deixada em banho-maria a

80 °C durante cerca de uma hora, adquirindo no final uma cor alaranjada. Após arrefecimento, a solução estava pronta para ser analisada para o elemento em questão.

### 3.2.7. Ensaios de Coluna

Este tipo de ensaio laboratorial foi efectuado em 2 amostras de rocha de Vila Flor (VF 7 e VF 10), uma vez que somente as águas subterrâneas naquela zona apresentaram concentrações em As muito elevadas. Para além deste facto, os resultados respeitantes aos ensaios de agitação realizados com água da chuva, e que corresponderam à primeira etapa da extracção química selectiva sequencial, indicaram também a presença de elevados teores de As em solução para as amostras de Vila Flor.

Os ensaios de coluna foram realizados com o objectivo de verificar não só a influência das velocidades de fluxo na capacidade de mobilização do As das rochas para a água, mas também para averiguar até que ponto as características físico-químicas da solução circulante influenciavam essa mesma mobilização. De acordo com Pang *et al.* (2002), o transporte de contaminantes na água subterrânea pode ser dependente de processos físicos em situações de não-equilíbrio (por exemplo, heterogeneidade do aquífero, direcções de fluxo preferenciais e difusão cinética) e/ou de processos químicos também em situações de não-equilíbrio (por exemplo, fenómenos de desorção ou troca iónica).

Para este estudo foram utilizados dois tipos de solução (água desmineralizada e uma solução de ácido etilenodiamino tetra-acético – EDTA 0,05M a pH = 7) que, através da utilização de uma bomba peristáltica, circularam continuamente a um caudal constante no interior das colunas. A utilização de água desmineralizada em substituição da água da chuva (utilizada na primeira etapa da extracção química selectiva sequencial) deveu-se ao facto de serem necessários elevados volume de água para a realização deste ensaio, não tendo sido possível colher volumes tão grandes de água da chuva. Relativamente ao EDTA, este reagente é conhecido como sendo capaz de extrair elementos associados a fases biodisponíveis (Chen *et al.*, 2001; Pueyo *et al.*, 2001; Van

den Bergh *et al.*, 2001; De Gregori *et al.*, 2004; López *et al.*, 2008). A solução utilizada neste tipo de ensaio foi preparada dissolvendo 18,612 g de sal dissódico de ácido etilenodiamino tetra-acético em 1000 ml de água desmineralizada. O ajuste do pH para o valor 7 foi realizado com a dissolução de pastilhas de hidróxido de sódio (NaOH).

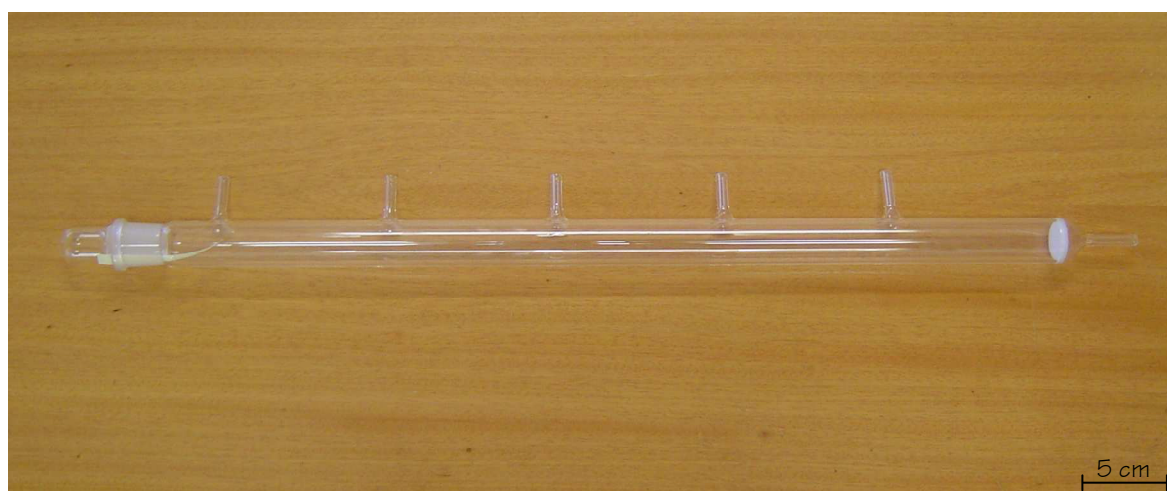
### 3.2.7.1. Construção das Colunas

As colunas foram construídas na Oficina do Vidro do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e elaboradas em vidro temperado de laboratório. No Quadro 3.3 apresentam-se as características dessas mesmas colunas.

**Quadro 3.3 – Características das colunas para os respectivos ensaios.**

Parâmetro	Material/Valor
Material da coluna	Vidro temperado de laboratório
Comprimento total da coluna	62 cm
Diâmetro interno	2,5 cm
Diâmetro externo	2,8 cm
Pontos de amostragem aos	10, 20, 30, 40 e 50 cm

Ao longo da coluna definiram-se 5 pontos de amostragem (aos 10, 20, 30, 40 e 50 cm) mas, como será explicado mais adiante, só se utilizou, para efeitos de amostragem, o último ponto (aos 50cm). Na base de cada coluna existe um filtro circular de vidro poroso com 2,5 cm de diâmetro de modo a reter o material sólido. Na figura 3.4 mostra-se o tipo de coluna utilizado para este ensaio.



**Figura 3.4 – Exemplar das colunas de vidro para realização dos respectivos ensaios.**

As colunas foram desenhadas com o objectivo de, após terem sido enchidas com as amostras peneiradas a uma granulometria inferior a 2 mm, fazer circular as soluções já descritas.

### 3.2.7.2. Enchimento das Colunas

O material seleccionado para se efectuar o enchimento das colunas de vidro foi as amostras de rocha referidas anteriormente, moídas a uma granulometria inferior a 2 mm. Apesar de na literatura existirem diversos ensaios com diferentes granulometrias (Amirbahman *et al.*, 2003; Nelson *et al.*, 2003; Mihaljevič *et al.*, 2004; Al *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2006), a granulometria escolhida foi aquela que pareceu mais adequada ao diâmetro interno da coluna, às características da bomba peristáltica e aos objectivos deste ensaio. No entanto, verificou-se que as amostras caracterizavam-se por apresentarem uma quantidade muito elevada de material com granulometria inferior a 0,250 mm, o que originou, durante os testes experimentais, a não circulação da solução no interior das colunas, pois a bomba peristáltica (Heidolph® modelo Pumpdrive 5001 de quatro canais) não tinha capacidade de criar a pressão necessária para que essa circulação se realizasse. Por este motivo, o material geológico utilizado no enchimento de cada coluna foi classificado granulometricamente por via seca, tendo-se separado cada classe e efectuado a respectiva pesagem de acordo com as seguintes classes granulométricas:  $1 < d < 2$  mm,  $0,500 < d < 1$  mm,  $0,425 < d < 500$  mm e  $0,250 < d < 0,425$  mm. Esta classificação foi também realizada para certificar que todas as amostras utilizadas neste ensaio fossem idênticas em termos granulométricos, garantindo assim características hidráulicas semelhantes para as diferentes colunas. A construção de cada amostra para enchimento das colunas foi realizada adicionando-se diferentes percentagens de material rochoso de cada classe granulométrica intra-amostra, mas percentagens iguais dessas mesmas classes granulométricas inter-amostras. Após cuidada homogeneização mecânica, as amostras foram consideradas como aptas para serem utilizadas.

Uma vez que as amostras VF 7 e VF 10 foram sujeitas a duas velocidades de fluxo, foi necessário construir um total de quatro amostras (VF 7.1, VF 7.2, VF 10.1 e VF 10.2). Serão referidas mais adiante quais as velocidades de fluxo utilizadas neste estudo.

O Quadro 3.4 apresenta os pesos e as respectivas percentagens das 4 classes granulométricas utilizadas na construção de cada amostra, bem como o peso total de amostra no interior de cada coluna.

**Quadro 3.4 – Pesos e percentagens parciais e totais das diferentes classes granulométricas na construção das amostras para enchimento das colunas.**

	VF 7.1		VF 7.2		VF 10.1		VF 10.2	
	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%
1 < d < 2 mm	109,53	30	109,53	30	109,65	30	109,65	30
0,500 < d < 1 mm	167,95	46	167,95	46	168,13	46	168,13	46
0,425 < d < 0,500 mm	25,56	7	25,56	7	25,59	7	25,59	7
0,250 < d < 0,425 mm	62,07	17	62,07	17	62,14	17	62,14	17
Total	365,10	100	365,10	100	365,50	100	365,50	100

Previamente ao enchimento, em todos os pontos de amostragem foi introduzido um filtro de rede de plástico 200 mesh (equivalente a 75 µm de abertura) para evitar deslocação/perda do material ao longo dos pontos de amostragem. Foi também introduzido um pequeno tubo de silicone que foi estrangulado com um serra-tubos nos pontos de amostragem aos 10, 20, 30 e 40 cm para evitar a saída da solução circulante. No último ponto de amostragem (o utilizado para a colheita das amostras após circulação da solução ao longo da coluna) o tubo não foi estrangulado devido ao método de amostragem utilizado e que será explicado seguidamente num item separado.

Previamente ao enchimento das colunas de vidro com rocha, toda a tubagem foi cheia com água desmineralizada com o objectivo de não haver introdução de ar na coluna durante a bombagem. Com a coluna na posição vertical e cheia de água desmineralizada, o enchimento foi realizado lentamente de forma continua de modo a garantir-se um empacotamento homogéneo e também para evitar a formação de bolhas de ar entre as partículas sólidas e entre o material de enchimento e as paredes da coluna (Pang *et al.*, 2002; Carruthers, 2004).

Após o enchimento, e de modo a melhorar o acondicionamento do material geológico bem como evitar a perda de sólidos pelo topo da coluna, foi colocado um filtro de rede 200 mesh seguido de uma pequena camada constituída por esferas de vidro com 3mm de diâmetro com cerca de 2cm de altura. Esta extremidade da coluna foi fechada com uma rolha de silicone e vedada com *Parafilm*<sup>®</sup>. O material fica assim compactado no interior da coluna, sem possibilidade de se deslocar durante o ensaio. Na Figura 3.5 pode observar-se uma coluna acondicionada e pronta a ser utilizada para o ensaio em questão.

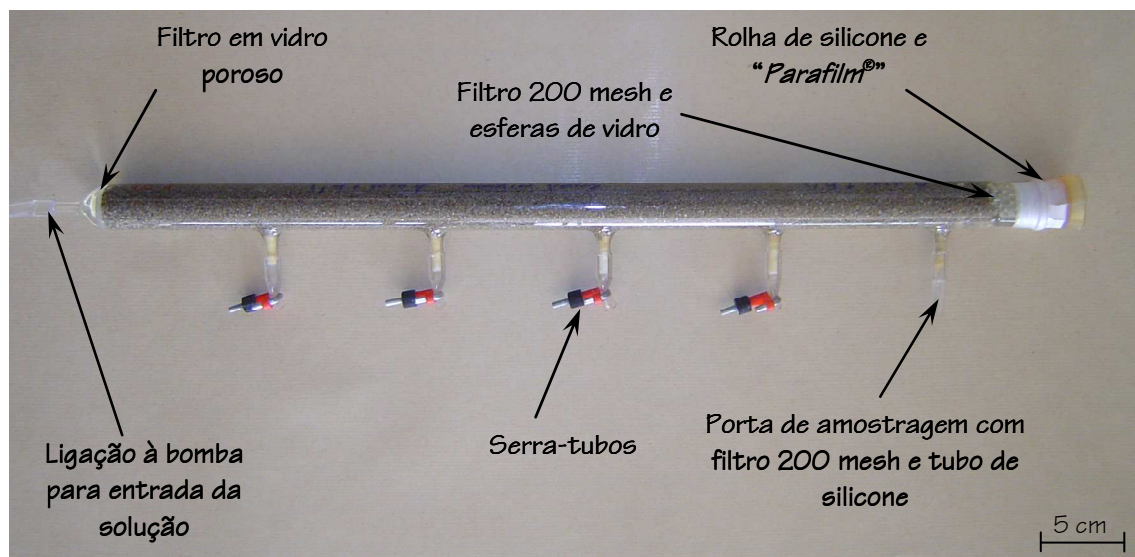


Figura 3.5 – Coluna de vidro com o material já acondicionado e pronto para a realização do ensaio.

### 3.2.7.3. Parâmetros Hidráulicos

Após o enchimento das colunas foram determinados alguns parâmetros hidráulicos específicos de cada coluna, como por exemplo a porosidade eficaz e, consequentemente, a velocidade linear (a velocidade de fluxo da solução no interior da coluna cheia).

Existem vários trabalhos publicados com colunas onde se aplica um gama variada de velocidades lineares. A título de exemplo, refira-se os trabalhos de Condesso de Melo (1996), Kao *et al.* (2002), Keijzer *et al.* (2002), Pang *et al.* (2002), Nelson *et al.* (2003), entre outros. Neste estudo, as velocidades específicas médias ( $V_E$ ,  $\text{cm.s}^{-1}$  – velocidade de fluxo da solução no interior da coluna vazia) seleccionadas foram de 0,0067 e 0,0145  $\text{cm.s}^{-1}$ . Estes dois valores foram calculados com base no caudal debitado pela bomba

peristáltica ( $Q$ ,  $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ) e na área da secção da coluna ( $A$ ,  $\text{cm}^2$ ) de acordo com a equação (3.2) (Fetter, 2001).

$$V_E = \frac{Q}{A} \quad (3.2)$$

Os diferentes caudais debitados pela bomba, e conseqüentemente as diferentes velocidades específicas, foram atingidos através da utilização de tubos de silicone com diferentes diâmetros internos fabricados pela *Heidolph®*. No Quadro 3.5 indicam-se as características da bomba peristáltica, dos tubos de silicone e os dois valores médios de caudal e velocidade específica utilizados.

**Quadro 3.5 – Valores dos diâmetros internos dos tubos de bombagem, caudais e velocidades médias específicas do eluente.**

Amostra	Diâmetros internos dos tubos ( $\phi$ , mm)	Rotações da bomba (rpm)	Caudais debitados pela bomba ( $Q$ , $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ )	Velocidades específicas médias ( $v_E$ , $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )
VF 7	1,42 / 2,79	30	0,033 / 0,071	0,0067 / 0,0145
VF 10				

No entanto, as velocidades de fluxo nas colunas cheias com material rochoso (velocidades lineares médias –  $V_L$ ,  $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ ) são superiores às calculadas para as colunas vazias, pois o volume de espaços vazios é menor, como indica a equação (3.3) (Fetter, 2001).

$$V_L = \frac{Q}{n_e \times A} \quad (3.3)$$

onde  $Q$  é o caudal debitado pela bomba peristáltica ( $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ),  $n_e$  a porosidade eficaz e  $A$  a área da secção da coluna ( $\text{cm}^2$ ).

As diferentes velocidades lineares médias foram calculadas de modo experimental. Assim, uma vez que as amostras de material rochoso eram granulometricamente semelhantes e porque o modo de enchimento das colunas foi realizado adoptando sempre o mesmo procedimento, encheram-se 2 colunas utilizando uma amostra de rocha de Vila Flor com as mesmas características granulométricas (VF Exp.), de modo a calcular-se experimentalmente o valor da porosidade eficaz. Após o enchimento das colunas estar



concluído, todo o aparato foi montado e iniciou-se um ensaio experimental com as duas velocidades de fluxo já mencionadas, onde o traçador era uma solução corada de vermelho (Fig. 3.6). O valor para  $V_L$  foi determinado com base no tempo que a solução demorou a percorrer os 50 cm da coluna. Introduzindo este valor, bem como o valor de caudal e da área da secção da coluna na equação (3.3), calculou-se o valor da porosidade eficaz ( $n_e$ ).

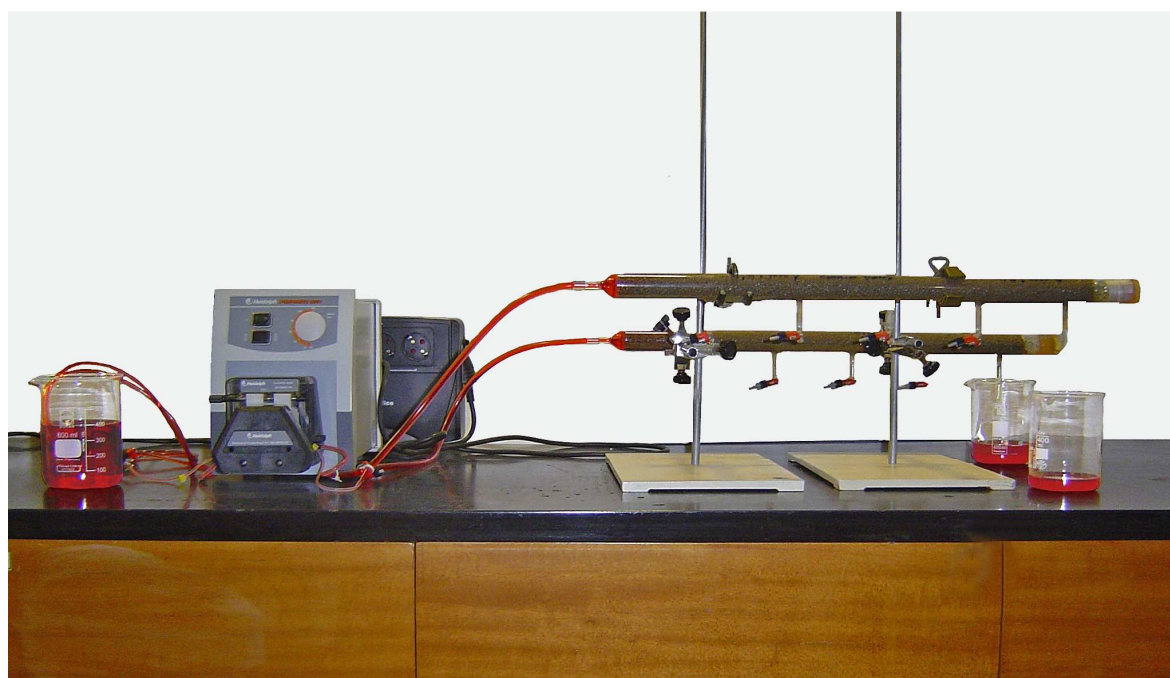


Figura 3.6 – Dispositivo do ensaio de colunas durante o cálculo experimental da porosidade eficaz.

As colunas foram montadas na horizontal e não na vertical uma vez que nesta última posição não foi possível criar um gradiente suficientemente intenso para se obterem caudais elevados na última porta de amostragem, principalmente durante a bombagem com a menor velocidade de fluxo. O facto das colunas terem sido colocadas na horizontal não originou a presença de percursos preferenciais de fluxo pois as colunas foram enchidas totalmente saturadas, não havendo ar no interior destas. Os ensaios para a determinação experimental dos valores relativos à velocidade linear média e o consequente cálculo da porosidade eficaz foram realizados 10 vezes (5 com o tubo de diâmetro interno de 1,42 mm – VF Exp.1 – e 5 com o tubo de diâmetro interno de 2,79 mm – VF Exp.2), com o objectivo de se verificar a constância dos resultados. No Quadro 3.6

podem ser observados os valores obtidos para a velocidade linear e a porosidade eficaz para os 10 ensaios.

**Quadro 3.6 – Valores da velocidade linear média e porosidade eficaz média determinados experimentalmente.**

	Rotações da bomba (rpm)	Diâmetro interno do tubo (mm)	Caudal ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Velocidade linear ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )		Porosidade eficaz (%)	
				Ensaio	Média	Ensaio	Média
VF Exp.1	30	1,42	0,033	0,019	0,019	35	36
VF Exp.1				0,018		37	
VF Exp.1				0,018		37	
VF Exp.1				0,020		34	
VF Exp.1				0,019		35	
VF Exp.2		2,79	0,071	0,039	0,039	37	
VF Exp.2				0,038		38	
VF Exp.2				0,039		37	
VF Exp.2				0,038		38	
VF Exp.2				0,040		36	

Da observação do Quadro 3.6, conclui-se que os valores da velocidade linear média para os tubos de diâmetro interno de 1,42 e 2,79 mm são de 0,019 e 0,039  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Quanto à porosidade eficaz, o valor médio determinado para este parâmetro hidráulico foi de 36%. Uma vez que os valores calculados nos 10 ensaios são muito semelhantes, admitiu-se que todas as colunas construídas a partir das amostras VF 7 e VF 10, com características granulométricas idênticas às da amostra VF Exp. e segundo o mesmo método de enchimento, apresentariam uma porosidade eficaz média e valores de velocidade linear iguais aos determinados experimentalmente.

#### 3.2.7.4. Amostragem e Análises Químicas

Apesar das colunas terem sido construídas com portas de amostras intermédias (como já foi referido anteriormente), durante os vários testes realizados concluiu-se que o caudal debitado pela bomba peristáltica não era suficiente para estarem as 5 portas de amostragem abertas ao mesmo tempo e colher as amostras necessárias. Assim, optou-se por colher amostras somente na última porta, aos 50 cm e o dispositivo utilizado foi o mesmo da figura 3.6.

A amostragem iniciou-se imediatamente após o início da bombagem, uma vez que toda a coluna estava saturada de água desmineralizada. Os intervalos de amostragem das primeiras amostras a serem ensaiadas (VF 10.1 e VF 10.2 com água desmineralizada) foram os seguintes: de 15 em 15 minutos durante as primeiras quatro horas após o início da bombagem, de 30 em 30 minutos nas três horas seguintes e de hora a hora até perfazer vinte e quatro horas de amostragem. No segundo dia, o intervalo de amostragem foi de 2 em 2 horas durante um período de seis horas, seguiu-se um intervalo de amostragem de 6 horas, dois de 12 horas cada e um de 24 horas. Os tempos de amostragem foram assim definidos uma vez que se desconhecia o comportamento da amostra ao ensaio, isto é, não se sabia se a mobilização do As da rocha para a solução seria rápida ou lenta. Após a análise das amostras, concluiu-se que não seria necessário realizar uma amostragem tão exaustiva, e nos ensaios seguintes (VF 10.1 e VF 10.2 com EDTA e VF 7.1 e VF 7.2 com água desmineralizada seguida de EDTA) os intervalos de amostragem foram alterados, como se pode constatar através da análise do Quadro 3.7.

Uma vez concluído o ensaio com circulação de água desmineralizada (3 dias após o seu início, onde a bombagem foi contínua assim como a colheita das amostras), o ensaio foi interrompido e as amostras foram analisadas para As, Fe e Mn (utilizando os equipamentos de análise mencionados anteriormente) no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. As respectivas curvas cinéticas cumulativas foram construídas concluindo-se, como veremos num dos próximos capítulos, que o patamar de extracção foi atingido ao final de 72 horas de bombagem, tendo-se iniciado de imediato o ensaio com circulação de EDTA 0,05M com pH = 7. A metodologia de amostragem utilizada está exposta no Quadro 3.7.

Em todas as amostras os valores de pH e condutividade eléctrica foram medidos com um microprocessador HI9024 (com um eléctrodo para determinação de pH calibrado com soluções padrão de pH 4 e 7 e compensação automática da temperatura) e um microprocessador HI9835 com compensação automática de temperatura calibrado com soluções padrão de 84 e 1413  $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Quadro 3.7 – Metodologia de amostragem para os ensaios de coluna.

	Solução circulante	Período de amostragem	Duração (horas)	Horas após o início	Nº de amostras	Dia nº
VF 10.1 VF 10.2	Água desmineralizada	15 em 15 minutos	4	4	32	1
		30 em 30 minutos	3	7	12	
		1 em 1 hora	17	24	34	
		2 em 2 horas	6	30	6	2
		6 em 6 horas	6	36	2	
		12 em 12 horas	12	48	2	
		24 em 24 horas	24	72	2	3
VF 10.1 VF 10.2  VF 7.1 VF 7.2	EDTA 0,05M (pH = 7)	15 em 15 minutos	4	4	32	1
		30 em 30 minutos	2	6	8	
		1 em 1 hora	1	7	2	
		2 em 2 horas	2	9	2	
		6 em 6 horas	6	15	2	
	Água desmineralizada e EDTA 0,05M (pH = 7)	9 em 9 horas	9	24	2	2
		12 em 12 horas	24	48	4	
		24 em 24 horas	24	72	2	3

No caso dos ensaios com circulação com água desmineralizada, as soluções resultantes foram acidificadas com HCl a 37% e refrigeradas até serem analisadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro para os 3 elementos já referidos anteriormente, tendo-se seguido a mesma metodologia descrita para as amostras resultantes dos ensaios de extracção química selectiva sequencial. Relativamente às amostras dos ensaios com EDTA, houve necessidade de realizar previamente uma diluição da solução de forma a garantir que a concentração da solução de EDTA fosse inferior a 0,03 M, já que existe o risco de formação de depósitos insolúveis na espiral do sistema de geração de hidretos devido à presença do HCl (Petrov *et al.*, 2008). Após este procedimento, as amostras sofreram tratamento idêntico ao das amostras dos ensaios com circulação de água, tendo sido analisados os mesmos elementos.

Com o objectivo de se estudar a repetitividade dos resultados das análises, cerca de 10% das amostras foram analisadas 5 vezes.

### 3.2.8. Ensaio de Agitação com Hidrocarbonetos Derivados do Petróleo

Os hidrocarbonetos derivados do petróleo (doravante designados por hidrocarbonetos), conhecidos também pelo acrónimo inglês LNAPL's (Light Non - Aqueous Phase Liquids) e que pode ser traduzido em líquidos leves de fase não aquosa, caracterizam-se por serem menos densos que a água e muito pouco imiscíveis com esta. De entre os hidrocarbonetos de origem petrolífera, os mais comumente encontrados são o MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether – éter t-butilmetílico) e o BTEX – Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno e Xileno (Fetter, 2001).

De acordo com o mesmo autor, quando existe um derrame de um LNAPL os hidrocarbonetos começam a migrar verticalmente ao longo do solo, sedimentos ou rocha, emitindo vapores e deixando hidrocarbonetos residuais que ficam adsorvidos na componente sólida do aquífero. Assim que os hidrocarbonetos atingem a franja capilar ou o nível piezométrico, e uma vez que são mais leves do que a água, cria-se uma lentícula à tona da água. Esta lentícula, embora móvel, apresenta uma mobilidade reduzida pois existe adsorção entre os hidrocarbonetos e a fracção sólida do aquífero. A componente solúvel (uma quantidade bastante pequena) mistura-se com a água e começa imediatamente a migrar com o fluxo de água subterrânea criando uma pluma de contaminação para jusante do local de derrame (Fig. 3.7).

A degradação natural de poluentes com origem em compostos de carbono orgânico através da actividade microbológica é um dos processos que tem vindo a ser utilizado, com maior frequência, em aquíferos contaminados com poluentes derivados do petróleo (Lee & Lee, 2003; Snape *et al.*, 2006; Menendez-Veja *et al.*, 2007; Baldwin *et al.*, 2008; Anneser *et al.*, 2008).

No entanto, se abordarmos este problema sob o ponto de vista químico o cenário pode tornar-se pouco favorável, pois a actividade microbológica pode originar elevadas concentrações de certos elementos na água subterrânea (As, por exemplo). Se este elemento existir na componente sólida de um aquífero contaminado com hidrocarbonetos, ele pode ser mobilizado para a água subterrânea quando os poluentes de carbono orgânico

formam o substrato orgânico para a actividade microbiológica, que será responsável pela criação de condições redutoras (Nagorski & Moore, 1999).

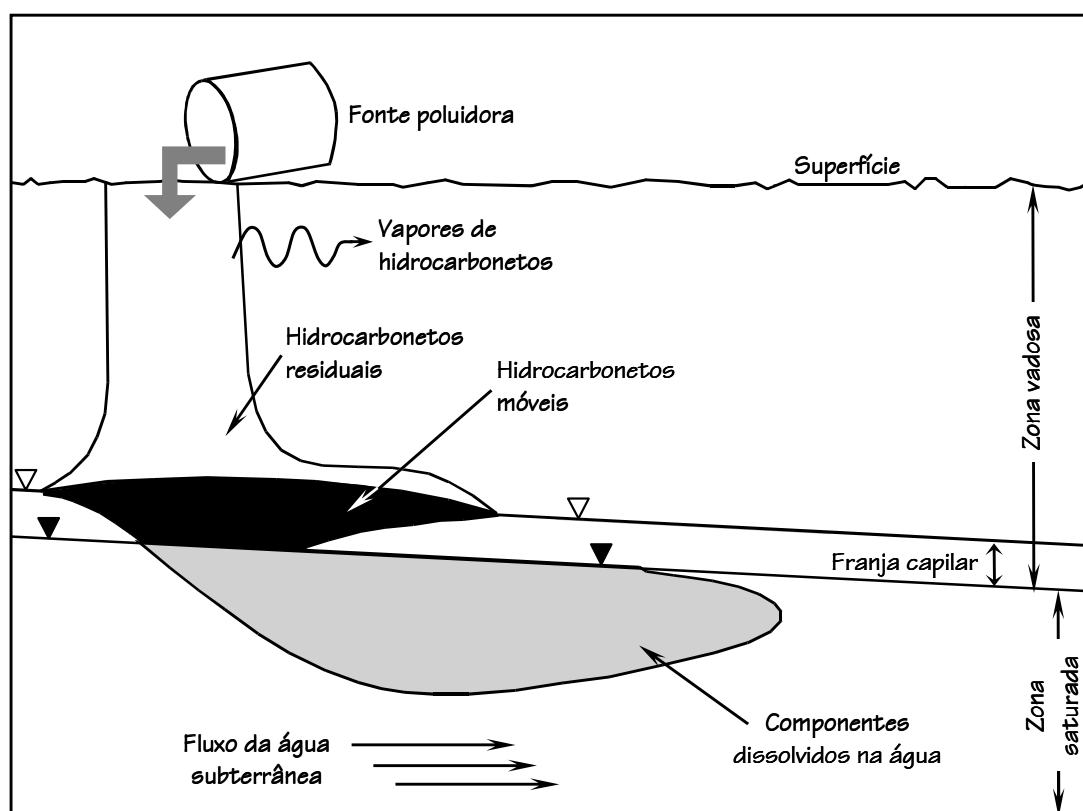


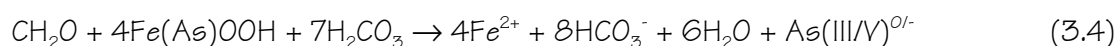
Figura 3.7 – Esquema do comportamento físico dos LNAPL's num aquífero (adaptado de Fetter, 2001).

Uma vez que o As está comumente associado aos óxidos de Fe e Mn nas rochas, nos solos e nos sedimentos (Moore *et al.*, 1988; Bhumbla & Keefer, 1994), sob condições redutoras aquele metalóide pode ser mobilizado para a água subterrânea (Welch & Lico, 1998).

Quando o oxigénio disponível é totalmente consumido, e se o nitrato presente também foi reduzido, a degradação da matéria orgânica pode estar associada à redução dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Lovley *et al.*, 1989). Se esses óxidos e hidróxidos apresentarem As adsorvido à sua superfície, este último pode ser libertado quando da dissolução dos primeiros devido à criação de condições redutoras. A sequência de reacções que se observa durante a degradação da matéria orgânica é a seguinte (Klinchuch *et al.*, 1999):

Reacção	Designação	Potencial redox
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Degradação aeróbia	$\text{Eh} > 250 \text{ mV}$
$3\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	Desnitrificação	$100 < \text{Eh} < 250 \text{ mV}$
$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	Redução do Mn	$0 < \text{Eh} < 100 \text{ mV}$
$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 10\text{H}_2\text{O}$	Redução do Fe	
$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	Redução do sulfato	$-200 < \text{Eh} < 0 \text{ mV}$
$2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	Fermentação do metano	$< -200 \text{ mV}$

Como exemplo, apresenta-se a equação completa para o caso do Fe quando existe As adsorvido à superfície dos óxidos e hidróxidos daquele elemento:



onde  $\text{CH}_2\text{O}$  representa a matéria orgânica, As representa o arsénio adsorvido e  $\text{As}(\text{III/V})^{0/-}$  os compostos de arsénio em solução que podem ocorrer como complexos com carga neutra ou negativa. Nestas condições, parece verificar-se que o As em solução estará associado à ausência de oxigénio, à alcalinidade elevada e também à abundância de Fe e/ou Mn em solução.

No ensaio agora aplicado às amostras pertencentes a Baião (B 5), Cacia (C 1.1), Mamodeiro (M 6), Escusa (E 1) e Beja (Bj 17), pretende-se verificar se, na presença de hidrocarbonetos, o As existente em baixas concentrações no substrato rochoso dos aquíferos é mobilizado das rochas, do solo ou dos sedimentos para a solução. Este é um ensaio importante, pois em locais onde se manuseiam derivados de petróleo (postos de abastecimento, refinarias, tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis, etc.) existem sempre fugas deste tipo de hidrocarbonetos para o substrato geológico e a probabilidade de contaminação do aquífero é elevada. Uma vez derramados os hidrocarbonetos, inicia-se então o processo de degradação da matéria orgânica já descrito anteriormente, podendo levar à presença de As nas águas subterrâneas apesar da concentração deste elemento no substrato rochoso não ser elevada.

### 3.2.8.1. Cálculo do Teor em Matéria Orgânica Total nas Amostras de Rocha, Solo e Sedimento

A percentagem de matéria orgânica (M.O.) das amostras de rocha/sedimento e solo foi calculada por perda ao rubro. A metodologia utilizada envolveu a pesagem de 5 g de cada amostra sendo colocada numa estufa a 120 °C durante cerca de 24 horas. Após este período de tempo, a amostra foi retirada da estufa e arrefeceu num excicador até atingir a temperatura ambiente. Depois de pesada ( $P_1$ ), introduziu-se a amostra numa mufla durante 4 horas a uma temperatura de 500 °C e seguidamente deixou-se arrefecer novamente num excicador até atingir a temperatura ambiente. A amostra foi pesada novamente ( $P_2$ ) e o teor em matéria orgânica é determinado através da equação (3.5):

$$M.O. = P_1 - P_2 \quad (3.5)$$

Os resultados indicaram percentagens de matéria orgânica bastante baixas, com excepção das amostras C 1.1 e M 6. As percentagens de matéria orgânica total são: B 5 - 0,6%; C 1.1 - 6,2%; M 6 - 2,6%; E 1 - 1,0% e Bj 17 - 0,4%. Estes resultados eram expectáveis pois as amostras B 5, E 1 e Bj 17 são rochas, M 6 é uma amostra de sedimento e C 1.1 uma amostra de solo.

Para controlo da repetitividade dos resultados, foram realizadas 5 réplicas em cerca de 10% das amostras.

### 3.2.8.2. Construção das Amostras para os Ensaios de Agitação com Hidrocarbonetos

Devido aos valores de matéria orgânica presente nas amostras B 5, M 6, E 1 e Bj 17 serem inferiores aos determinados por Ferreira (2004), foi necessário realizar o acerto daquele parâmetro para as amostras em estudo. No caso da amostra C 1.1, o teor em matéria orgânica apresentava um valor um pouco superior ao determinado pela autora anteriormente referida, pelo que não foi necessário realizar o acerto do parâmetro em questão.

A adição da matéria orgânica às amostras deficitárias foi realizada através de húmus comercial (designação da amostra MO HC) que foi seco a uma temperatura de 30°C e crivado a uma granulometria de <170 µm (tendo-se aproveitado a fracção



granulométrica infra-crivo). O teor médio de matéria orgânica da amostra MO HC calculado por ensaio de perda ao rubro em 5 réplicas foi de 49,6%, com um RSD% de 0,87%.

As concentrações em As, Fe e Mn foram também determinadas em 5 réplicas da amostra MO HC. Essa determinação foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica simples e com geração de hidretos após decomposição com mistura triácida e destruição da matéria orgânica com peróxido de hidrogénio a 30%.

Uma vez conhecidos os resultados, as novas amostras foram preparadas adicionando-se as quantidades em peso de rocha e húmus necessárias à obtenção das amostras finais com as percentagens de matéria orgânica similares às existentes na bibliografia. Após homogeneização mecânica prolongada, as novas amostras (designadas B 5HC, C 1.1HC, M 6HC, E 1HC e Bj 17HC) foram submetidas a um novo ensaio de perda ao rubro para confirmação do teor em matéria orgânica. No Quadro 3.8 estão indicados os pesos e percentagens iniciais e finais das amostras de rocha, solo e sedimento e matéria orgânica utilizados na elaboração das amostras que foram submetidas ao ensaio de agitação com hidrocarbonetos.

**Quadro 3.8 – Parâmetros para a elaboração das amostras submetidas ao ensaio de agitação com hidrocarbonetos.**

	Teor de M.O. proposto na bibliografia <sup>1</sup>	Teor inicial de M.O. nas amostras	Peso inicial da amostra	Peso de M.O. a adicionar	Peso final da amostra	Teor final de M.O. na amostra
<b>B 5</b>	12	0,6	15	4,430	19,430	12,0
<b>C 1.1</b>	5	6,4	15	0,000	15,000	6,2
<b>M 6</b>	5	2,6	7	0,353	7,353	5,0
<b>E 1</b>	8	1,0	15	2,442	17,442	8,0
<b>Bj 17</b>	8	0,6	15	2,606	17,606	8,0

Nota – Teores em % e pesos em g; <sup>1</sup>Segundo Ferreira, 2004.

### 3.2.8.3. Metodologia e Análises Químicas

As soluções utilizadas para agitação foram as amostras de água da chuva pertencentes a cada zona de estudo e gasolina sem chumbo comercial com um índice de octano (RON) de 95, e para cada amostra foram efectuados 2 ensaios de agitação com

diferentes razões volumétricas gasolina/água – 5 e 10%. No Quadro 3.9 observam-se essas razões volumétricas, bem como os volumes de água da chuva e gasolina utilizados.

**Quadro 3.9 – Razão volumétrica gasolina/água da chuva e respectivos volumes utilizados no ensaio de agitação com hidrocarbonetos derivados do petróleo.**

	Razão volumétrica gasolina/água da chuva (%)	Volume de água da chuva (ml)	Volume de gasolina (ml)	Volume total (ml)
B 5, M 6, C 1.1, E 1 e Bj 17 - HC	5	57	3	60
	10	54	6	60

Conjuntamente com 1 g de amostra de rocha com o teor de matéria orgânica acertado para os valores da bibliografia, os volumes indicados no Quadro 3.9 foram introduzidos num tubo de ensaio de vidro, fechados com rolhas de polietileno e selados com *Parafilm*<sup>®</sup>, tendo sido colocados num agitador rotativo. Com o objectivo de se verificar qual o contributo em As, Fe, Mn e  $\text{HCO}_3^-$  da amostra MO HC, 5 réplicas dessa amostra sofreram o mesmo ensaio. A contribuição dos elementos As, Fe, Mn e dos bicarbonatos derivada do contacto das amostras de rocha B 5, M 6, C 1.1, E 1 e Bj 17 foi verificada misturando estas amostras somente com água da chuva e aplicando o mesmo ensaio. Durante períodos de 24 horas as amostras foram agitadas e deixadas em repouso, alternadamente, ao longo de 30 dias.

Após aquele período, as amostras foram centrifugadas com o objectivo de separar a fase sólida da líquida. Posteriormente, as amostras foram filtradas e centrifugadas novamente de modo a separar as duas fases líquidas, já que a água e a gasolina são quase totalmente imiscíveis. Terminada a centrifugação, a gasolina existente na superfície da água foi retirada por pipetagem. As amostras encontravam-se então prontas para sofrerem o tratamento prévio para análise de As. Os teores em Fe e Mn foram determinados por ICP-MS, os de As por espectrofotometria de absorção atómica com geração de hidretos e a alcalinidade foi medida por titulação com um titulador digital *Hach*<sup>®</sup>. Foram criadas réplicas de laboratório para as seguintes amostras e percentagens de hidrocarbonetos: B 5R 5%HC, M 6R 5%HC, E 1R 5%HC e BJ 17R 10%HC.

Os resultados de todos estes ensaios e análises são apresentados nos 3 capítulos seguintes.

## 4. Caracterização Geoquímica dos Meios Amostrais

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados referentes às análises químicas realizadas nas amostras de rocha, sedimento, filões de quartzo, água subterrânea e água da chuva. Essencialmente, neste capítulo far-se-á a cartografia pontual dos teores de As nas rochas, nos sedimentos, nos filões de quartzo e nas águas subterrâneas, para além de uma abordagem estatística (univariada e bivariada) desses diferentes meios amostrais. Relativamente às amostras de água subterrânea, a especiação do As será realizada sempre que se achar necessária e utilizando o programa informático PHREEQC®. Os resultados obtidos através das análises por difracção de raios X e microsonda electrónica e derivados dos ensaios de extracção química selectiva sequencial estarão integrados num capítulo separado, tal como os resultados provenientes dos ensaios laboratoriais seleccionados para este estudo. A opção de englobar todos os resultados num só capítulo foi preterida em relação à escolha agora apresentada porque seria criado um capítulo muito extenso e pouco intuitivo.

O esquema de apresentação deste capítulo seguirá o que tem vindo a ser habitual, ou seja, existirão 6 grandes divisões (que correspondem às zonas de estudo seleccionadas) e dentro destas desenvolver-se-ão os pontos correspondentes aos diferentes temas.

Como já foi anteriormente referido, em cerca de 10% das amostras de rocha/sedimento/solo colhidas foram realizados duplicados de campo e de laboratório com o objectivo de se determinar a reprodutibilidade de amostragem e analítica, respectivamente. Os resultados das análises das amostras originais e dos duplicados das amostras de rocha podem ser observados no Anexo III e os das águas subterrâneas no Anexo IV. O cálculo destes dois tipos de reprodutibilidade foi efectuado recorrendo à fórmula indicada na equação 4.1.

$$R = \frac{1,98 \times s}{x} \times 100 \quad (4.1)$$

onde  $s$  é o desvio padrão e  $\bar{x}$  a média aritmética das análises das amostras duplas.

Os valores (em %) da reprodutibilidade de amostragem e analítica calculados para os diferentes elementos analisados nas amostras de rocha e sedimento podem ser observados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

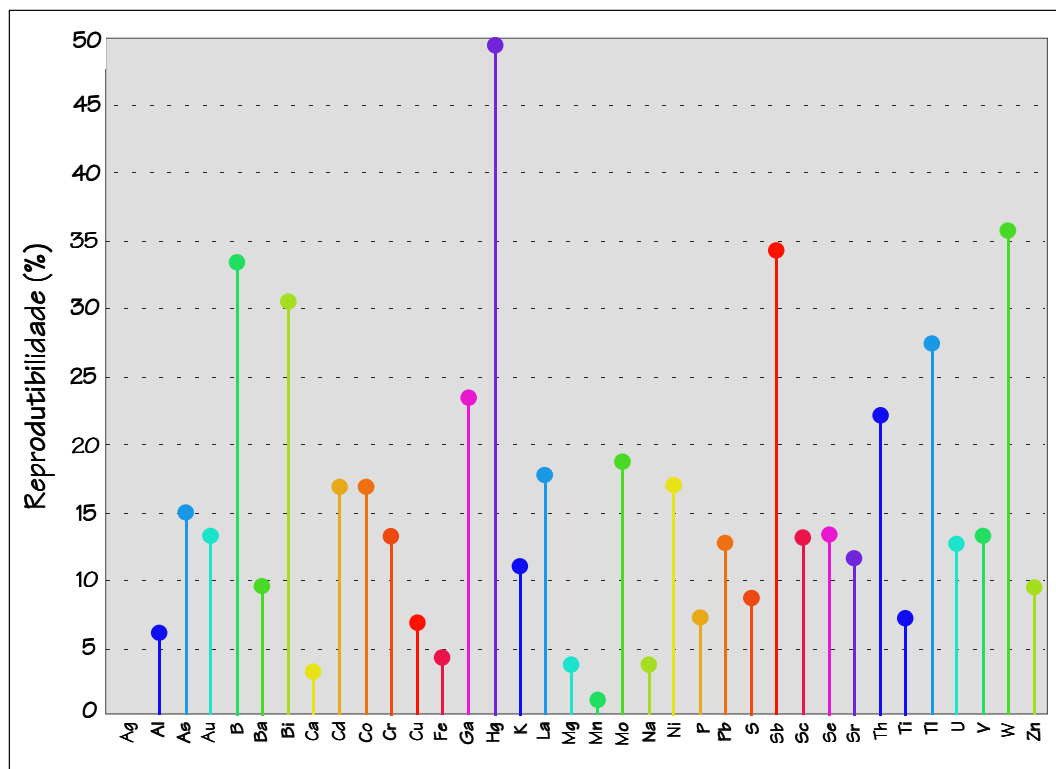


Figura 4.1 – Reprodutibilidade de amostragem para as amostras de rocha e sedimento.

Da observação da figura 4.1 podemos concluir que:

- A Ag apresenta um valor de zero para a reprodutibilidade de amostragem porque todas as amostras (originais e duplicados de campo) utilizadas no cálculo deste parâmetro apresentaram teores neste elemento inferiores ao limite de detecção;
- Os elementos B, Bi, Ga, Hg, Sb, Th, Tl e W apresentam valores de reprodutibilidade superiores a 15%, o que significa que ou existem diferenças significativas nos teores destes elementos obtidos nas amostras originais e nos respectivos duplicados de campo (Hg e W, por exemplo), ou os teores das amostras originais e dos duplicados de campo, apesar de serem semelhantes, variam entre zero e um, o

que significa que ao realizar a divisão pela média das amostras duplicadas a percentagem de erro torna-se obrigatoriamente muito elevada (casos do Sb e Tl);

- Os restantes elementos apresentam percentagens de reprodutibilidade de amostragem inferiores a 15%, o que significa que a variabilidade mineralógica em cada local de amostragem não é significativa. Conclui-se ainda que em cada local de estudo as amostras colhidas foram representativas da litologia seleccionada.

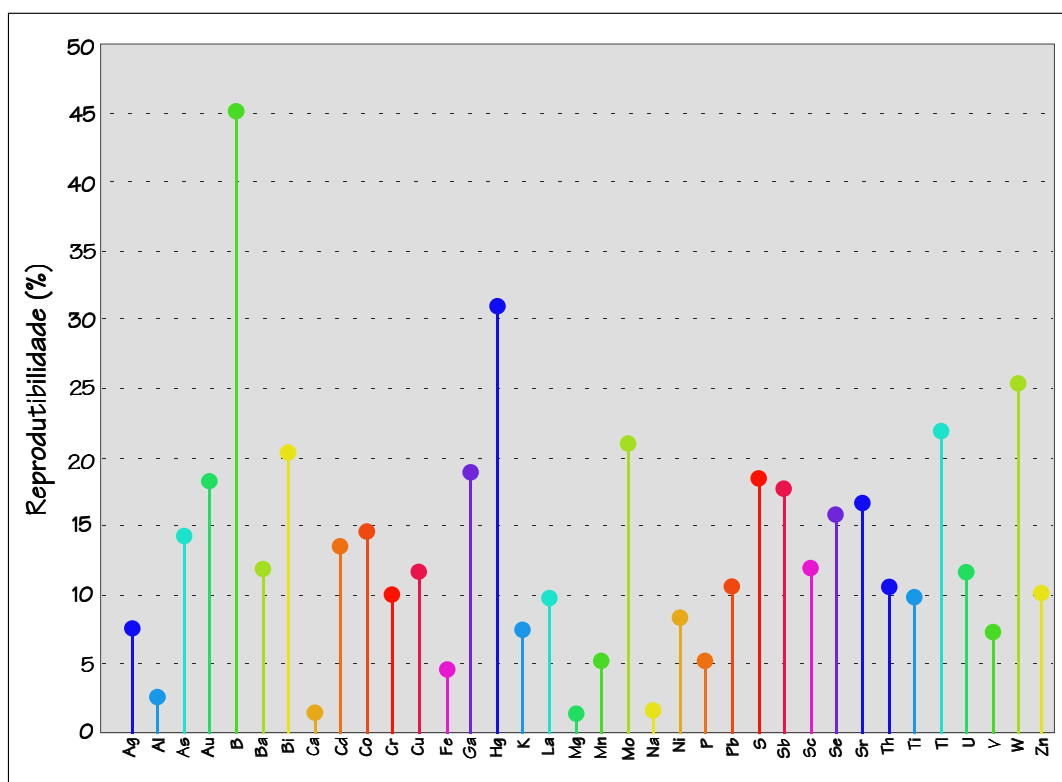


Figura 4.2 – Reprodutibilidade analítica para as amostras de rocha e sedimento.

A observação da figura 4.2 permite constatar que:

- Os erros de reprodutibilidade analítica mais elevados (superiores a 15%) dizem respeito aos elementos Au, B, Bi, Ga, Hg, Mo, S, Sb, Se, Sr, Tl e W. Uma vez mais, a causa para este facto é a presença de teores muito baixos, inferiores a 1, o que origina valores elevados de reprodutibilidade quando se procede à divisão pelo valor médio dos teores dos duplicados de laboratório (Anexo III);

- Todos os elementos maiores apresentam percentagens de reprodutibilidade em torno dos 2%;
- Para os elementos menores, os valores determinados para a reprodutibilidade analítica situam-se sempre abaixo dos 10%;
- Relativamente aos elementos traço, com a excepção dos assinalados no primeiro ponto, todos apresentam percentagens de reprodutibilidade analítica inferiores a 20%.

A figura 4.3 apresenta os valores de reprodutibilidade de laboratório para os elementos analisados nas águas subterrâneas, não sendo apresentados os analíticos Ag, Au, Bi, Cr, Eu, Ga, Ge, Hf, In, Ir, Lu, Nb, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti Tm e Zr por apresentarem teores inferiores ao limite de detecção do método para a maioria das amostras.

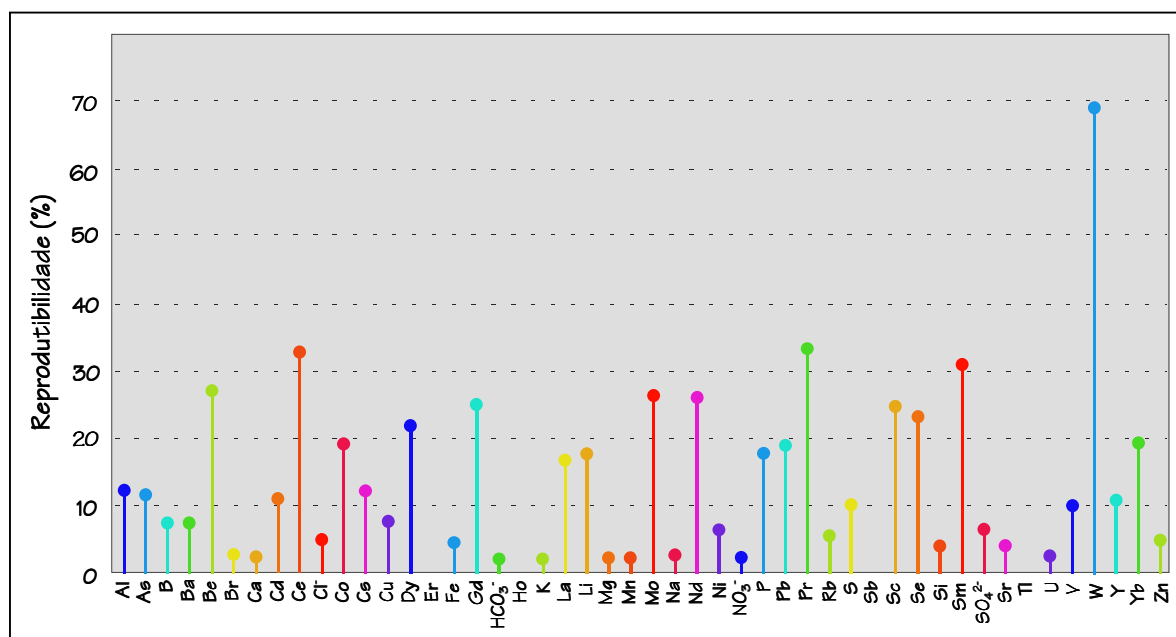


Figura 4.3 – Reprodutibilidade analítica para as amostras de água subterrânea.

Da análise conjugada da figura 4.3 e do Anexo IV é possível afirmar que:

- O W apresenta uma percentagem de reprodutibilidade analítica muito elevada (quase 70%) e a justificação dada para aquele valor é novamente a presença de teores muito baixos, sempre inferiores a  $0,04 \mu\text{g.l}^{-1}$  de W;

- Os elementos Be, Ce, Dy, Gd, Mo, Nd, Pr, Sc, Se e Sm apresentam valores de reprodutibilidade analítica superiores a 20%, um valor um pouco elevado, que se justifica pelo facto de os teores serem muito baixos, próximos do limite de detecção do método;
- No caso do Al, As, Cd, Co, Cs, La, Li, P, Pb, S, V, Y e Yb, os valores da reprodutibilidade analítica variam entre os 10 e os 20%, enquanto que para os analíticos B, Ba, Br, Ca, Cl<sup>-</sup>, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Rb, Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sr, U e Zn os valores variam entre 2 e 10%;
- O ião bicarbonato apresenta um valor de reprodutibilidade de 1,9%;
- Para os elementos Er, Ho, Sb e Tl o valor da reprodutibilidade analítica foi igual a zero devido à invariabilidade dos teores entre todas as amostras originais e os respectivos duplicados.

## 4.1. Vila Flor

### 4.1.1. Amostras de Rocha

Os resultados referentes à análise química total das amostras de rocha são apresentados no Anexo III. No total foram analisados 36 elementos para 14 amostras. Da análise dos dados verifica-se que mais de 60% das amostras apresentam teores em Ag, B, Cd, Hg, S, Se e W inferiores ao limite de detecção, pelo que não serão discutidos. Devido aos objectivos deste estudo, e apesar de pertencer ao grupo dos elementos traço, o As será sempre discutido separadamente.

No Quadro 4.1 podem observar-se os diferentes percentis calculados para as amostras de rocha de Vila Flor, enquanto que na figura 4.4 pode observar-se a cartografia pontual dos teores de As.

**Quadro 4.1 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de rocha em Vila Flor (n = 14 amostras).**

Elemento	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	P 95	P 97,5
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	22	34	96	544	784	3819	6619



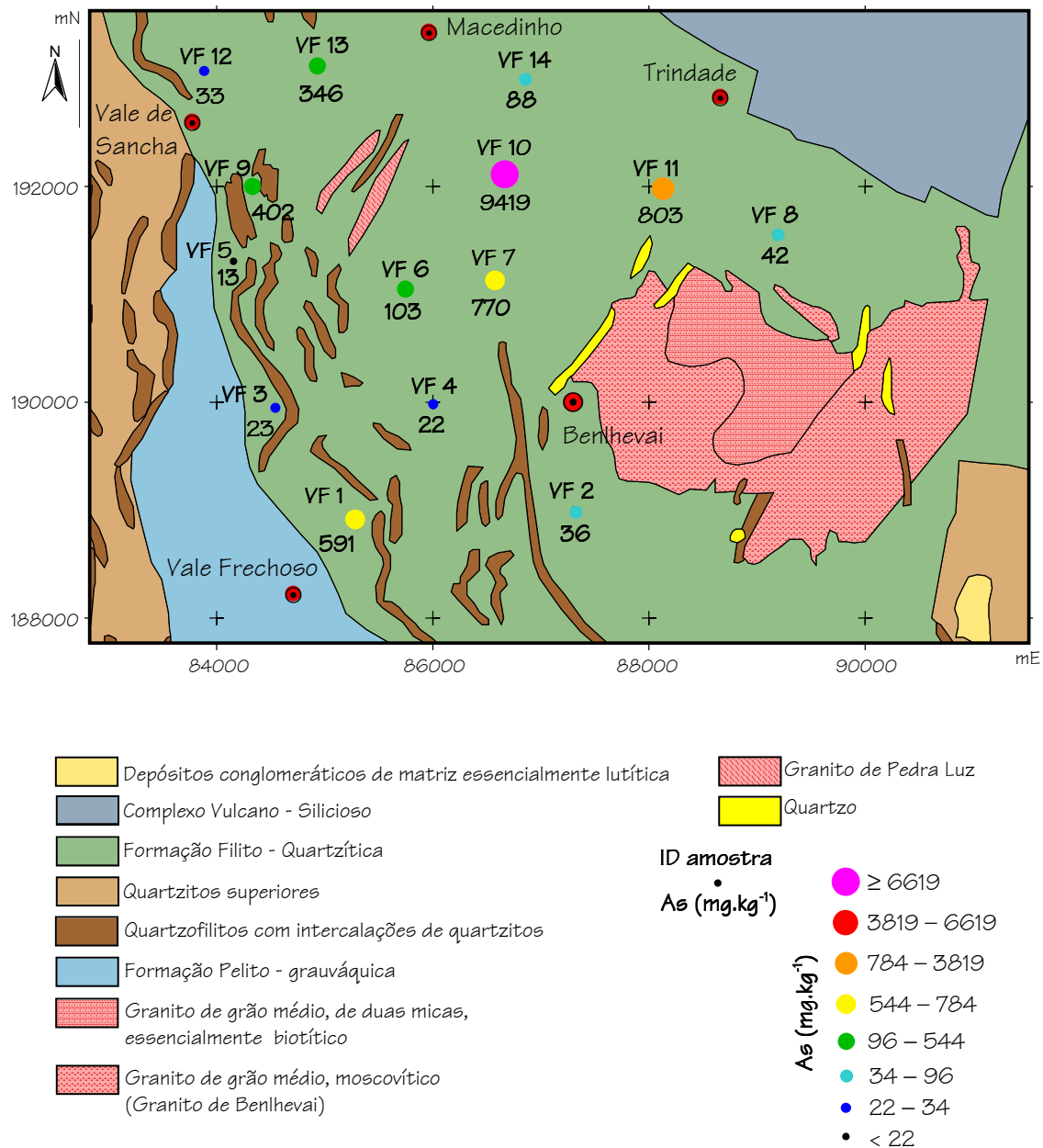


Figura 4.4 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de rocha em Vila Flor.

Da observação da figura 4.4 conclui-se que em termos distribuição espacial os teores mais elevados de As ocorrem a NW da mancha granítica representada na figura em questão, referindo-se, no entanto, que teores mais ou menos elevados (96 – 784 mg.kg<sup>-1</sup>) podem ser encontrados por toda a área amostrada.

## 4.1.1.1. Análise Estatística Univariada

No Quadro 4.2 apresentam-se os valores das medidas de tendência central média e mediana assim como os valores do mínimo, máximo, 1º e 3º quartis e os valores de referência propostos por Reimann e Caritat (1998) para as 29 variáveis seleccionadas.

**Quadro 4.2 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Vila Flor e teores médios propostos na bibliografia para xistos (n = 14).**

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude	Valores bibliografia <sup>(a)</sup>
Al (%)	1,36	1,32	0,21	0,65	1,99	2,44	2,23	9,1
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	904	96	13	34	544	9419	9406	13
Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	12,7	2,8	0,3	1,9	4,7	86,1	85,8	2
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	61	51	15	35	70	151	136	550
Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,3	0,3	0,1	0,2	0,3	0,9	0,8	0,25
Ca (%)	0,08	0,07	0,01	0,01	0,14	0,23	0,22	2,2
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	8,4	6,9	0,4	3,0	14,6	18,7	18,3	20
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	28,2	28,9	7,9	15,5	44,2	46,5	38,6	100
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	28,0	26,1	8,3	17,4	42,0	54,5	46,2	45
Fe (%)	2,5	2,5	0,5	2,1	3,2	4,5	4,0	5,5
Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	5	4	1	2	8	10	9	20
K (%)	0,43	0,32	0,10	0,20	0,50	1,20	1,10	2,7
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	33	30	19	26	38	56	37	40
Mg (%)	0,68	0,49	0,01	0,30	1,19	1,54	1,53	1,6
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	497	445	49	234	548	1306	1257	850
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,73	0,70	0,40	0,50	0,90	1,20	0,80	2
Na (%)	0,008	0,006	0,002	0,004	0,010	0,021	0,019	1,3
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	21,2	24,4	3,5	7,5	27,7	46,3	42,8	70
P (%)	0,04	0,03	0,02	0,02	0,06	0,08	0,06	0,08
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	23	18	5	6	33	77	72	22
Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,2	1,0	0,2	0,5	1,4	13,1	12,9	1
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,9	1,3	0,3	1,0	3,1	3,5	3,2	15
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	8	7	1	4	12	16	15	250
Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	11,6	11,1	8,1	10,4	13,3	17,4	9,3	12
Ti (%)	0,072	0,051	0,007	0,016	0,12	0,19	0,18	0,6
Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,30	0,30	0,05	0,15	0,40	0,60	0,55	1
U (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,7	1,7	1,0	1,2	1,8	4,2	3,2	3,2
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	22	17	2	10	37	47	45	130
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	56	51	4	35	78	152	148	100

<sup>(a)</sup> Valores propostos por Reimann & Caritat (1998).

Analisando conjugadamente o Quadro 4.2 e o Anexo III, é possível afirmar que:

- No que diz respeito ao As, verifica-se que algumas amostras apresentam teores elevados, principalmente a amostra VF 10 ( $9419 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Teores na ordem das centenas de  $\text{mg.kg}^{-1}$  de As são ainda encontrados num grupo de amostras colhidas nesta zona (VF 1, VF 6, VF 7, VF 9, VF 11 e VF 13). As restantes amostras apresentam teores neste elemento bastante inferiores aos anteriormente citados (entre 13 e  $88 \text{ mg.kg}^{-1}$  As), mas ainda assim superiores aos valores médios para os xistos considerados por Reimann & Caritat (1998) –  $13 \text{ mg.kg}^{-1}$  e por Smedley & Kinniburgh (*in Selinus et al.*, 2005) – entre 0,1 e  $18,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ . No entanto, esta zona de Portugal Continental caracteriza-se por ser conhecida como sendo naturalmente rica em As, apresentando valores de fundo mais elevados naquele elemento. Os trabalhos de Ferreira (2002) e Ferreira (2004) demonstram a existência de elevados teores em As nos sedimentos e nos solos, respectivamente, como já foi mencionado anteriormente;
- Para os elementos maiores Al, Ca, K e Na, as concentrações obtidas em todas as amostras apresentam valores bastante inferiores aos propostos por Reimann & Caritat (1998); Al – 9,1%, Ca – 2,2%, K – 2,7% e Na – 1,3%. Já para caso do Fe e do Mg, estes elementos estão presentes em algumas amostras com teores semelhantes aos propostos pelos autores referidos anteriormente (Fe – 5,5% e Mg – 1,6%), mas existe uma variabilidade de teores algo elevada, que se justifica pela natureza geológica das amostras já descrita num dos capítulos anteriores. No entanto, apesar de semelhantes, esses teores são também sempre inferiores aos propostos por aqueles autores;
- Relativamente aos elementos menores, Mn, P e Ti, as análises indicam que, regra geral, os teores medidos encontram-se abaixo dos teores propostos por Reimann & Caritat (1998) para este tipo de litologia, embora existam excepções em algumas amostras. Também para estes casos, a gama de teores encontrada pode reflectir a variedade de litologias que a Formação Filito-Quartzítica comporta. Assim, no caso do Mn, a maioria das amostras apresenta teores que variam entre os 150 e os  $550 \text{ mg.kg}^{-1}$ , mas existe uma amostra (VF 6) cuja concentração em

Mn é de cerca de  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Por outro lado, as amostras VF 2 e VF 14 superam os  $1200 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Mn. Reimann & Caritat (1998) sugerem um teor médio de Mn em xistos na ordem dos  $850 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Apesar dos teores em P medidos nunca ultrapassarem o valor proposto pelos dois autores supracitados ( $800 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), a verdade é que cerca de metade das amostras de Vila Flor apresentam teores que não se afastam muito daquele valor; as restantes amostras (VF 1, VF 2, VF 4, VF 6, VF 7, VF 9, VF 12 e VF 13) apresentam concentrações bastante mais baixas. Relativamente ao Ti, os teores medidos nas amostras de rocha em estudo nunca ultrapassaram os  $2000 \text{ mg.kg}^{-1}$ , permitindo concluir que nas amostras de Vila Flor os teores em Ti são bastante inferiores aos valores propostos por Reimann & Caritat (1998) –  $6000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ;

- Quanto aos elementos traço (Au, B, Ba, Bi, Co, Cr, Cu, Ga, La, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Sr, Th, Tl, U, V e Zn), regra geral todos os valores médios encontram-se abaixo dos valores propostos por Reimann & Caritat (1998). Não obstante, para o caso do Au e do Sb algumas amostras apresentam teores mais elevados do que a média proposta pelos autores ( $2 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$  Au e  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$  Sb) e do que os teores das restantes amostras (amostra VF 1 com  $86,1 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$  Au e a amostra VF 10 com  $13,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Sb). Fazendo uma análise simplificada dos teores de Au e Sb apresentados no Anexo III, verifica-se que parece haver algum tipo de associação entre estes 2 elementos. Verifica-se também que o Bi apresenta valores em algumas amostras que superam o valor médio indicado no Quadro 4.2. A observação da carta geológica correspondente à área em questão, permite afirmar que uns km a Norte da zona de estudo existe a mina da Freixeda, conhecida por ter sido explorada para Au. A presença desta mineralização de Au pode ser responsável pela existência de teores elevados de Au, Bi e Sb encontrados na litologia amostrada neste estudo. Estes 3 elementos estão geralmente associados àquele tipo de mineralização, assim como o As. Em algumas amostras também se verifica que os elementos Cu, Co e Pb também apresentam teores um

pouco mais elevados do que os valores médios propostos pelos autores supracitados.

Da análise conjugada do Quadro 4.2 e no que respeita aos diferentes parâmetros estatísticos verifica-se que:

- Os elementos Bi, Cr, Fe, Ga, La, Mo, Ni, Sc, Sr, Th, Tl e U apresentam valores muito semelhantes entre a média aritmética e a mediana, o que pressupõe uma distribuição dos dados aproximadamente simétrica;
- Os elementos Al, As, Au, Ba, Ca, Co, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, Sb, Ti, V e Zn são os que apresentam diferenças mais ou menos significativas entre a média e a mediana (média superior à mediana), o que faz pressupor a presença de amostras com elevados teores;
- Como seria de esperar, para os elementos referidos no ponto anterior (juntamente com o Fe e o Ni) verifica-se que a amplitude de valores é muito elevada, o que significa uma forte dispersão de dados.

O Quadro 4.3 apresenta os parâmetros estatísticos coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria. Da sua observação, constata-se que:

**Quadro 4.3 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Vila Flor (n = 14 amostras).**

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al (%)	57	0,77	1,34	-0,05
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	272	2467	510	3,7
Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	187	23,8	2,8	2,65
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	65	40	35	1,36
Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	75	0,23	0,10	1,75
Ca (%)	90	0,07	0,13	0,73
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	74	6,2	11,6	0,23

Quadro 4.3 (continuação) – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Vila Flor (n = 14 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	50	15	29	-0,14
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	49	14	25	0,43
Fe (%)	46	1,2	1,2	-0,24
Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	65	3,1	6,0	0,37
K (%)	78	0,34	0,29	1,36
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	33	11	12	0,98
Mg (%)	81	0,55	0,89	0,41
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	73	362	314	1,45
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	30	0,22	0,40	0,42
Na (%)	74	0,01	0,01	1,25
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	59	12	20	0,18
P (%)	59	0,02	0,04	0,47
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	91	21	27	1,44
Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	162	3,49	0,90	2,80
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	62	1,2	2,1	0,20
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	62	4,7	8,0	0,54
Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	22	2,5	2,9	0,69
Ti (%)	83	0,06	0,10	0,70
Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	52	0,16	0,30	0,0
U (mg.kg <sup>-1</sup> )	46	0,78	0,60	2,64
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	72	16	27	0,21
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	67	38	43	1,15

- Os elementos As, Au e Sb apresentam coeficientes de variação superiores a 100% (no caso de As, superior a 200%), indicando uma dispersão de dados muito forte. Os restantes elementos apresentam coeficientes de variação superiores a 20%, o que, apesar de indicar uma menor dispersão dos dados, tem ainda algum significado, principalmente nos casos dos elementos Al, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Ga, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sc, Sr, Ti, Tl, V e Zn, todos com coeficientes de variação superiores a 50%;

- Por ordem decrescente de variabilidade em torno da média, os elementos ordenam-se da seguinte forma: As > Au > Sb > Pb > Ca > Ti > Mg > K > Bi > Na > Co > Mn > V > Zn > Ba > Ga > Sc, Sr > P, Ni > Al > Tl > Cr > Cu > Fe > U > La > Mo > Th;
- São observados valores elevados nos intervalos interquartil para os elementos As, Ba, Cr, Cu, La, Mn, Ni, Pb, V e Zn, significando uma grande variabilidade dos dados em torno da média;
- Os valores do coeficiente de assimetria superiores a 2 para o caso do As, Au, Sb e U indicam uma maior dispersão dos teores mais elevados. Os elementos Ba, Bi, K, Mn, Na, Pb e Zn apresentam valores um pouco menores, mas ainda assim superiores 1, indicando também uma maior dispersão de dados nas amostras com teores mais elevados.

#### 4.1.1.2. Análise Estatística Bivariada

Através do cálculo do coeficiente de correlação podemos saber se duas variáveis estão linearmente relacionadas, positiva ou negativamente. Existem dois métodos para o cálculo do coeficiente de correlação, o clássico (ou de Pearson) e o de Spearman. O primeiro é menos robusto que o segundo, uma vez que o seu cálculo é influenciado pelo valor da média, uma medida de tendência central pouco robusta. Já o segundo, uma vez que é calculado com o número de ordem, torna-se um parâmetro menos sensível ao enviesamento dos dados. No Quadro 4.4 apresenta-se a matriz de correlação para os dois métodos de cálculo (os valores a negrito indicam um coeficiente de correlação superiores ou iguais, em módulo, a 0,50). Neste estudo os coeficientes de correlação de Spearman entre 0,50 e 0,70 são denominados de intermédios, entre 0,71 e 0,85 de elevados e maiores ou iguais a 0,86 de muito elevados. Da análise do Quadro 4.4, conclui-se que:

- A variável Al apresenta correlações intermédias com as variáveis Cu, K, P e Sr, correlações elevadas com as variáveis Ca, Mn, Na, Ti e Zn e correlações muito elevadas com as variáveis Co, Cr, Fe, Ga, Mg, Ni Sc e V. Estas correlações muito elevadas poderão ser associadas à presença nas amostras de certos

Quadro 4.4 – Coeficientes de correlação de Pearson (azul) e Spearman (vermelho) para as amostras de rocha de Vila Flor (n = 14 amostras).

	Al	As	Au	Ba	Bi	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Sc	Sr	Th	Ti	Tl	U	V	Zn
Al	1	-0,44	-0,54	0,34	0,18	0,82	0,90	0,89	0,58	0,90	0,99	0,50	0,17	0,95	0,72	0,03	0,74	0,90	0,51	-0,07	-0,80	0,91	0,60	-0,24	0,77	0,48	0,01	0,96	0,81
As	-0,18	1	0,44	0,08	0,36	-0,32	-0,57	-0,31	0,09	-0,39	-0,49	0,18	0,08	-0,44	-0,51	-0,11	-0,25	-0,55	-0,07	0,26	0,67	-0,24	0,01	0,15	-0,23	0,31	0,07	-0,33	-0,42
Au	-0,25	0,28	1	0,10	0,03	-0,32	-0,51	-0,50	-0,01	-0,42	-0,58	-0,25	-0,06	-0,51	-0,36	0,20	-0,28	-0,54	-0,05	0,32	0,76	-0,32	-0,08	0,00	-0,38	-0,10	-0,07	-0,50	-0,46
Ba	0,33	0,07	-0,05	1	0,50	0,53	0,17	0,42	0,04	0,16	0,32	0,63	0,12	0,21	0,01	-0,05	0,67	0,13	0,66	0,34	-0,19	0,48	0,76	0,07	0,57	0,58	0,16	0,41	0,08
Bi	0,10	0,76	0,12	0,46	1	0,19	0,01	0,14	0,30	0,22	0,14	0,29	0,29	0,10	0,23	0,00	0,20	0,11	0,12	0,30	0,12	0,19	0,45	0,28	0,12	0,25	0,13	0,20	0,20
Ca	0,78	-0,01	-0,24	0,48	0,13	1	0,69	0,96	0,28	0,68	0,84	0,55	-0,01	0,85	0,53	0,12	0,91	0,72	0,81	-0,19	-0,70	0,87	0,83	-0,48	0,86	0,46	-0,14	0,88	0,65
Co	0,89	-0,38	-0,15	0,02	-0,21	0,63	1	0,75	0,59	0,92	0,91	0,26	0,39	0,84	0,80	0,08	0,56	0,96	0,39	-0,18	-0,74	0,80	0,36	-0,12	0,55	0,28	0,21	0,82	0,83
Cr	0,92	0,05	-0,29	0,51	0,26	0,90	0,69	1	0,38	0,74	0,91	0,61	-0,01	0,90	0,56	0,04	0,88	0,79	0,72	-0,22	-0,79	0,90	0,77	-0,47	0,89	0,54	-0,13	0,95	0,72
Cu	0,62	0,03	0,25	-0,16	0,11	0,26	0,62	0,40	1	0,73	0,51	0,24	0,42	0,50	0,58	0,12	0,20	0,63	0,13	0,15	-0,10	0,54	0,28	0,05	0,20	0,39	0,29	0,54	0,66
Fe	0,92	-0,15	0,04	0,13	0,07	0,62	0,90	0,75	0,82	1	0,87	0,24	0,43	0,87	0,76	0,07	0,53	0,93	0,38	-0,11	-0,65	0,78	0,39	-0,02	0,51	0,27	0,25	0,82	0,82
Ga	0,98	-0,21	-0,31	0,23	0,00	0,77	0,90	0,89	0,59	0,87	1	0,46	0,12	0,95	0,73	0,02	0,74	0,91	0,52	-0,10	-0,83	0,91	0,60	-0,30	0,76	0,44	-0,03	0,96	0,83
K	0,47	0,10	-0,16	0,87	0,41	0,61	0,13	0,65	-0,01	0,25	0,35	1	0,09	0,42	0,07	0,06	0,76	0,26	0,55	-0,07	-0,34	0,59	0,66	-0,13	0,82	0,93	-0,02	0,59	0,20
La	0,06	-0,14	0,55	-0,03	0,03	-0,18	0,27	-0,17	0,21	0,28	-0,05	-0,07	1	0,09	0,29	-0,12	0,04	0,30	0,05	0,02	0,08	0,17	-0,16	0,61	-0,02	0,18	0,63	0,08	0,22
Mg	0,95	-0,17	-0,24	0,22	0,01	0,78	0,84	0,90	0,56	0,85	0,96	0,34	-0,08	1	0,73	-0,04	0,76	0,85	0,58	-0,11	-0,77	0,88	0,57	-0,40	0,79	0,36	-0,17	0,94	0,81
Mn	0,74	-0,05	-0,02	-0,04	0,08	0,29	0,73	0,57	0,74	0,81	0,77	-0,03	0,09	0,76	1	0,01	0,42	0,83	0,25	-0,01	-0,43	0,64	0,33	-0,30	0,37	0,04	-0,14	0,68	0,92
Mo	0,05	-0,07	-0,26	-0,08	-0,13	0,18	0,09	0,01	0,22	0,11	0,02	0,10	-0,19	-0,09	-0,14	1	-0,02	0,13	-0,14	-0,51	-0,02	0,04	0,07	-0,06	-0,03	0,11	0,12	-0,07	-0,06
Na	0,58	0,06	-0,18	0,82	0,22	0,77	0,29	0,79	-0,01	0,36	0,51	0,88	-0,22	0,52	0,12	0,10	1	0,56	0,84	-0,09	-0,62	0,81	0,81	-0,41	0,97	0,63	-0,20	0,83	0,49
Ni	0,91	-0,17	-0,32	0,15	0,05	0,73	0,90	0,79	0,59	0,87	0,89	0,32	0,14	0,79	0,61	0,29	0,42	1	0,36	-0,26	-0,75	0,77	0,43	-0,17	0,55	0,24	0,15	0,85	0,89
P	0,57	0,19	0,00	0,65	0,32	0,88	0,35	0,79	0,05	0,42	0,52	0,69	-0,12	0,62	0,15	-0,07	0,83	0,41	1	0,15	-0,37	0,71	0,78	-0,42	0,76	0,45	-0,06	0,62	0,36
Pb	-0,19	0,09	0,22	0,15	0,20	-0,30	-0,22	-0,23	0,02	-0,20	-0,13	-0,17	-0,03	-0,11	0,09	-0,42	-0,24	-0,37	-0,19	1	0,38	0,06	0,16	0,12	-0,14	0,02	0,00	-0,04	-0,01
Sb	-0,36	0,92	0,60	-0,03	0,61	-0,20	-0,45	-0,19	0,05	-0,22	-0,40	-0,05	0,09	-0,35	-0,14	-0,15	-0,11	-0,35	0,06	0,17	1	-0,59	-0,38	0,19	-0,67	-0,20	-0,02	-0,75	-0,53
Sc	0,94	-0,12	-0,17	0,48	0,11	0,88	0,78	0,94	0,50	0,80	0,92	0,59	-0,06	0,94	0,63	-0,01	0,72	0,76	0,76	-0,09	-0,28	1	0,75	-0,39	0,81	0,63	-0,07	0,93	0,76
Sr	0,52	0,50	-0,09	0,65	0,60	0,76	0,24	0,74	0,24	0,37	0,48	0,70	-0,27	0,46	0,17	0,22	0,75	0,47	0,76	0,01	0,29	0,65	1	-0,43	0,75	0,59	-0,16	0,73	0,49
Th	-0,34	-0,30	0,46	-0,06	-0,05	-0,53	-0,18	-0,56	0,02	-0,14	-0,41	-0,20	0,70	-0,47	-0,29	-0,11	-0,46	-0,26	-0,50	0,29	-0,03	-0,44	-0,48	1	-0,42	-0,09	0,79	-0,38	-0,33
Ti	0,69	0,00	-0,30	0,76	0,20	0,82	0,39	0,87	0,06	0,43	0,64	0,88	-0,22	0,64	0,19	0,03	0,96	0,52	0,81	-0,24	-0,20	0,80	0,73	-0,47	1	0,70	-0,25	0,85	0,48
Tl	0,52	0,20	0,03	0,51	0,33	0,44	0,29	0,54	0,42	0,43	0,41	0,77	0,14	0,34	0,18	0,23	0,58	0,43	0,38	-0,10	0,12	0,56	0,61	-0,05	0,64	1	0,05	0,55	0,20
U	-0,21	-0,22	0,71	-0,02	-0,15	-0,29	-0,01	-0,37	0,15	0,02	-0,27	-0,11	0,73	-0,31	-0,21	-0,19	-0,26	-0,17	-0,21	0,18	0,13	-0,22	-0,30	0,83	-0,30	0,07	1	-0,11	-0,07
V	0,96	-0,13	-0,25	0,45	0,10	0,84	0,78	0,96	0,51	0,81	0,95	0,57	-0,12	0,95	0,67	-0,03	0,71	0,79	0,68	-0,11	-0,32	0,98	0,62	-0,46	0,81	0,55	-0,27	1	0,82
Zn	0,81	-0,03	-0,16	-0,03	0,05	0,45	0,80	0,69	0,68	0,79	0,87	0,06	0,04	0,81	0,86	-0,19	0,21	0,75	0,24	0,03	-0,15	0,70	0,31	-0,33	0,34	0,28	-0,16	0,77	1



filossilicatos, tais como a clorite  $[(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$  e a illite  $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]]$ , bem como a possível presença de minerais do grupo da granada, que podem existir na Formação Filito-Quartzítica. Correlações negativas são verificadas com o Au (intermédia) e o Sb (elevada);

- A variável As apresenta uma correlação intermédia com a variável Sb. Correlações negativas são verificadas entre as variáveis As e Co, Mn e Ni, verificando-se que a correlação que parecia existir entre as variáveis As e Sb, Au e Bi, referida anteriormente, só é confirmada para o par As/Sb;
- A variável Au correlaciona-se negativamente e mediante um coeficiente intermédio com as variáveis Co, Cr, Ga, Mg, Ni e V, enquanto que o par Au/Sb correlaciona-se com um coeficiente elevado;
- Correlações com valores intermédios são verificadas entre as variáveis Ba e Bi, Ca, K, Na, P, Ti e Tl e com valores elevados entre as variáveis Ba e Sr;
- A variável Bi não apresenta qualquer tipo de correlação com as restantes variáveis analisadas, para além das já referidas;
- Os pares Ca/Co, Ca/Fe, Ca/K, Ca/Mn, Ca/Sb e Ca/Zn estão intermedicamente correlacionados. No caso Ca/Sb a correlação é negativa, indicando que as amostras com teores mais elevados em Ca apresentam teores mais fracos em Sb e vice-versa. Valores de correlação elevados dizem respeito aos pares Ca/Ga, Ca/Mg, Ca/Ni, Ca/P e Ca/Sr, enquanto que valores muito elevados estão associados aos pares Ca/Cr, Ca/Na, Ca/Sc, Ca/Ti e Ca/V. Novamente, a presença de minerais do grupo da granada poderá justificar estas associações;
- São observados valores intermédios nas correlações da variável Co vs. Cu, Na e Ti, valores elevados da variável Co vs. Cr, Mg, Mn, Sc, V e Zn (valores elevados mas negativos para o par Co/Sb) e valores muito elevados para Co vs. Fe, Ga e Ni;
- As correlações de Cr/K, Cr/Mn, Cr/Sr, Cr/Tl são intermédias, enquanto que as de Cr/Fe, Cr/Ni, Cr/P e Cr/Sb (negativa), Cr/Sr e Cr/Zn consideram-se elevadas. As correlações muito elevadas observam-se entre os pares Cr/Ga, Cr/Mg, Cr/Na,

Cr/Sc, Cr/Ti e Cr/V. A possível presença de minerais pertencentes aos grupos da granada e da turmalina, indicada no capítulo 2, pode ser a causa responsável por algumas destas associações;

- A variável Cu correlaciona-se mediante coeficientes intermédios com as variáveis Ga, Mg, Mn, Ni, Sc, V e Zn e apresenta correlações elevadas com o Fe;
- As associações Fe/Na, Fe/Sb e Fe/Ti caracterizam-se por apresentarem correlações intermédias (negativa para o caso do Sb). Os coeficientes de correlação elevados pertencem aos pares Fe/Mn, Fe/Sc, Fe/V e Fe/Zn, enquanto que os muito elevados dizem respeito às associações Fe/Ga, Fe/Mg e Fe/Ni. A presença de micas (clorite, biotite e moscovite) pode ser o factor responsável pelas associações Fe/Mg e Fe/Ni. No que respeita à associação Fe/Ga, as micas são um dos minerais dominantes portadores de Ga e a sua presença pode justificar a associação definida. No entanto, geralmente nos materiais geológicos não existe correlação entre as concentrações destes 2 elementos, pois no estado de oxidação 2+ o Fe é muito mais móvel que o Ga (Foregs Atlas, 2007 – W 28);
- Observam-se correlações intermédias para os pares Ga/P e Ga/Sr e correlações elevadas para as variáveis Ga vs. Mn, Na, Sb (negativa), Ti e Zn. Por sua vez, as variáveis Ga vs. Mg, Ni, Sc e V são associações com um coeficiente de correlação muito elevado;
- A variável K caracteriza-se por apresentar coeficientes de correlação intermédios com as variáveis P, Sc, Sr e V. Já com as variáveis Na e Ti observam-se correlações elevadas e com a variável Ti os valores são muito elevados. A presença de plagioclases justifica a correlação K/Na, enquanto que a associação com o Ti pode ser devida à presença de micas, fundamentalmente biotite e moscovite;
- Os pares La/Th e La/U caracterizam-se por apresentarem correlações com valores intermédios;
- A variável Mg correlaciona-se medianamente com as variáveis P e Sr. Correlações elevadas observam-se entre as variáveis Mg e Mn, Na, Sb (negativamente), Ti e Zn

e correlações muito elevadas entre as variáveis Mg e Ni, Sc e V. A presença de clorite pode justificar a associação Mg/Ni e a possível existência de minerais do grupo da granada poderá explicar as restantes duas associações com coeficientes de correlação mais elevados;

- Os coeficientes de correlação entre as variáveis Mn e Sc e Mn e V apresentam valores intermédios. Por outro lado, a associação Mn/Ni caracteriza-se por um coeficiente de correlação elevado, enquanto que o par Mn/Zn apresenta um valor muito elevado para o estatístico em questão;
- Para além das correlações já definidas, a variável Mo só se correlaciona (valor intermédio e negativo) com a variável Pb;
- Relativamente à variável Na, as correlações Na/Ni e Na/Ti são intermédias (Na/Sb também apresenta valores intermédios, mas negativos), enquanto que Na/P, Na/Sc, Na/Sr e Na/V revelam valores elevados. Já o par Na/Ti apresenta um coeficiente de correlação muito elevado, provavelmente devido à presença da moscovite;
- Existem coeficientes de correlação intermédios para Ni/Ti e elevados para Ni/Sb (correlação negativa), Ni/Sc e Ni/V. Já com a variável Zn, a variável Ni correlaciona-se com valores muito elevados;
- A variável P apresenta uma correlação intermédia com a variável V. São observados valores elevados para as associações P/Sc, P/Sr e P/Ti;
- Para além das correlações já mencionadas, a variável Pb caracteriza-se por não estar correlacionada com nenhuma outra variável;
- Os pares de variáveis Sb/Sc, Sb/Ti e Sb/Zn apresentam correlações intermédias e de valor negativo, enquanto que as variáveis Sb e V apresentam também uma correlação negativa, mas com valores elevados;

- A correlação das variáveis Sc e Ti é intermédia, elevada para os pares Sc/Sr, Sc/Ti e Sc/Zn e muito elevada para Sc/V. Sc e V encontram-se em minerais do grupo da granada, que poderão contribuir para a correlação destes dois elementos;
- A variável Sr correlaciona-se com a variável Ti (coeficiente intermédio) e as variáveis Ti e V (coeficientes elevados);
- As variáveis Th e U correlacionam-se através de um valor elevado;
- A variável Ti apresenta coeficientes de correlação elevados com a variável Ti e muito elevados com a variável V;
- O par Ti/V apresenta um coeficiente de correlação intermédio;
- A variável U caracteriza-se por não apresentar qualquer tipo de correlação com as restantes variáveis, para além daquelas já indicadas;
- A variável V correlaciona-se com a variável Zn através de um valor intermédio.

Como se pode constatar, existem vários pares de variáveis com coeficientes de correlação superiores a 0,5, o que implicou a sua inclusão neste estudo. Não obstante, convém ressaltar que muitas vezes a presença de *outliers* força o coeficiente de correlação a atingir/superar aquele patamar. São exemplos os casos Al/Cu, As/Bi, Cu/Ga, Mg/Mn, etc. Convém ainda mencionar que, por vezes, a explicação para a existência determinadas correlações muito elevadas (Sc/V, Cr/Mg, etc.) baseia-se na possível presença de minerais silicatados cuja decomposição com mistura triácida só é parcial. No entanto, essa decomposição pode acontecer e assim colocar em solução certos elementos que demonstram uma correlação entre si. Finalmente, determinados elementos estão correlacionados (Mn/Zn) sem haver explicação baseada na presença de minerais que justifiquem a sua presença, mas na realidade existe um determinado grau de afinidade entre si por pertencerem ao mesmo grupo ou período da tabela periódica e assim substituírem-se na rede cristalográfica dos minerais. É o caso do Mn que pode substituir o Zn na blenda que poderá ocorrer na Formação Filito-Quartzítica uma vez que, como se menciona no capítulo relativo à caracterização geológica, certos autores indicam a presença de sulfuretos, embora não os discriminem. Apesar deste facto, Parra *et al.*

(2001), in Pereira *et al.* (2005), mencionam que existe blenda associada aos veios de quartzo na área da Mina da Freixeda, localizada um pouco a Norte da zona de estudo de Vila Flor. Essa mineralização pode estender-se um pouco mais para Sul e assim ser responsável pela presença daquele mineral.

#### 4.1.2. Amostras de Água Subterrânea

Os resultados relativos às análises das 6 amostras de água subterrânea colhidas em Vila Flor encontram-se no Anexo IV. Da análise dos resultados verifica-se que dos 76 elementos/iões analisados, 32 encontram-se abaixo do limite de detecção em mais de 60% das amostras analisadas; são eles: Ag, Au, Br, Bi, Cr, Eu, Ga, Ge, Hf, Hg, Ir, Ho, In, Lu, Mo, Nb, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sn, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm e Yb, pelo que não serão discutidos neste estudo.

A cartografia pontual dos teores em As neste meio amostral pode ser observada na figura 4.5. Esta cartografia foi novamente baseada nos valores dos percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 (Quadro 4.5).

**Quadro 4.5 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de água subterrânea de Vila Flor (n = 6 amostras).**

Elemento	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	P 95	P 97,5
As (µg.l <sup>-1</sup> )	5	21	131	386	541	587	611

Da observação conjugada dos resultados apresentados no Anexo IV e da figura 4.5, verifica-se que os teores em As nalgumas amostras de água são muito elevados. A concentração máxima permita por lei para água de consumo humano, de acordo com o Decreto-Lei nº 243/2001 de 5 de Setembro, é de 10 µg.l<sup>-1</sup>, o que significa que 4 das 6 amostras colhidas (VF AG 3, VF AG 4, VF AG 5 e VF AG 6) apresentam teores em As acima do permitido. Essas mesmas amostras superam entre 6 a 63 vezes a concentração máxima admitida. Convém lembrar que estas amostras foram colhidas em furos domésticos pertencentes a moradores. Apesar da população estar alertada para o facto da água estar imprópria para consumo (não a utilizando para beber nem cozinhar),

muitas pessoas servem-se desta água para regar as suas hortas. Tal como para as amostras de rocha, as amostras de água subterrânea com maiores teores em As parecem concentrar-se na mesma zona de amostragem. Infelizmente, a falta de poços e/ou furos para colher um maior número de amostras de água subterrânea não permitiu confirmar esta teoria.

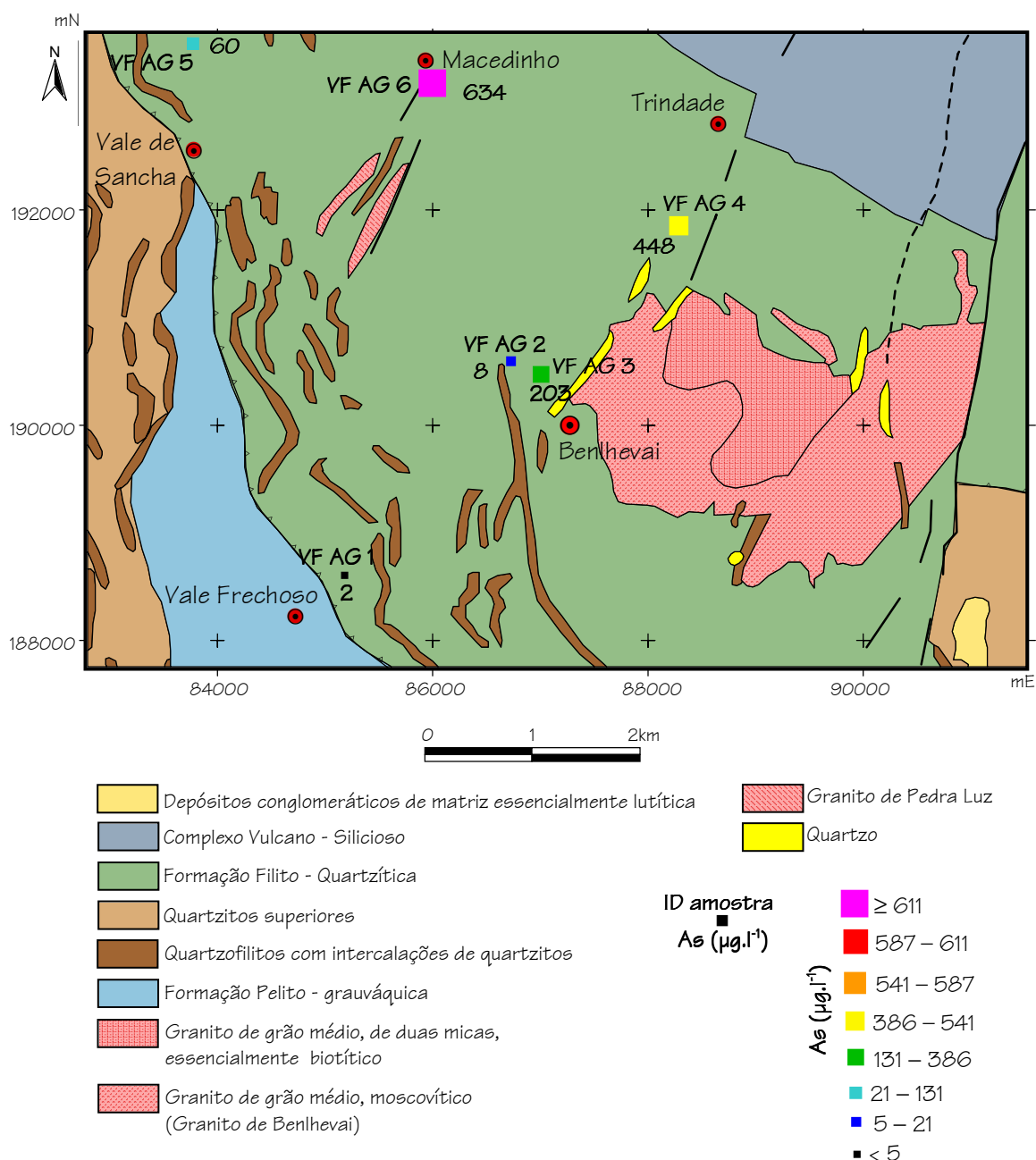


Figura 4.5 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de água subterrânea em Vila Flor.

O Quadro 4.6 resume os valores medidos para os parâmetros pH, temperatura, condutividade, potencial redox referenciado, oxigénio dissolvido, teor total de sólidos dissolvidos e ainda os resultados do cálculo do balanço iónico, calculado através da fórmula representada pela equação 4.2.

$$\text{Balanço Iónico} = \frac{\sum \text{Cat} - \sum \text{An}}{\sum \text{Cat} + \sum \text{An}} \times 100 \quad (4.2)$$

**Quadro 4.6 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Vila Flor (n = 6 amostras).**

Amostra	pH	Temperatura (°C)	Condutividade ( $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ )	Potencial redox (mV)	O <sub>2</sub> dissolvido (mg.l <sup>-1</sup> )	TDS (mg.l <sup>-1</sup> )	Balanço iónico (%)
VF AG 1	6,2	16,0	169	ND	7,02	79	6,0
VF AG 2	5,9	13,2	169	ND	7,53	95	1,8
VF AG 3	5,8	15,8	226	ND	1,18	108	1,8
VF AG 4	6,1	12,8	478	ND	6,10	222	2,6
VF AG 5	5,9	16,3	228	ND	28,9	137	1,8
VF AG 6	6,4	15,3	696	ND	6,43	386	2,3

Nota: ND – Não determinado por avaria do equipamento.

Da análise do Quadro 4.6, verifica-se que os valores do pH são ligeiramente ácidos e não apresentam variações significativas. Já a condutividade apresenta valores mais variáveis, e os mais elevados estão associados às amostras VF AG 6, VF AG 4, VF AG 5 e VF AG 3, aquelas com teores em As mais elevados (634, 448, 60 e 203  $\mu\text{g}.\text{l}^{-1}$ , respectivamente). Relativamente aos erros calculados para o balanço iónico, os valores determinados são aceitáveis tendo em consideração os valores propostos por Custodio & Llamas (1976). Para estes autores, erros entre 8 e 30% são aceitáveis para análises de amostras com condutividades entre 500 e 50  $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

A figura 4.6 apresenta a projecção das amostras de água subterrânea de Vila Flor no diagrama de Piper. Da sua observação pode concluir-se que as amostras de água subterrânea apresentam fácies hidroquímicas variadas, embora haja uma tendência para as fácies sulfatada e bicarbonatada no que respeita aos aniões e uma característica não definida relativamente aos catiões.

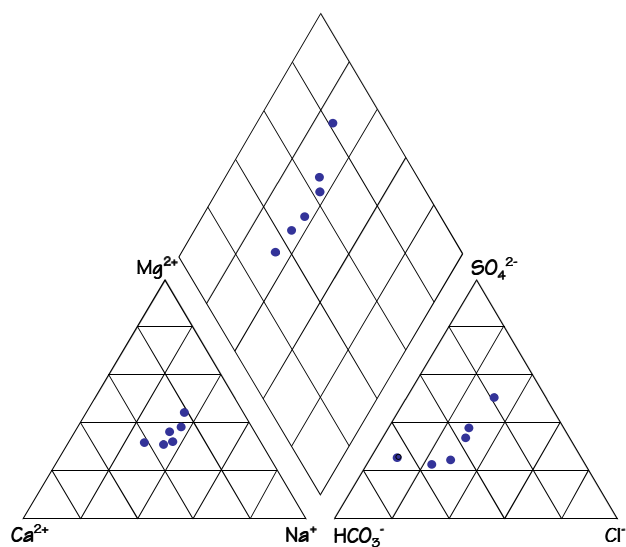


Figura 4.6 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Vila Flor.

#### 4.1.2.1. Análise Estatística Univariada

Os valores dos parâmetros estatísticos média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude relativos a 40 variáveis (teores totais) para 6 indivíduos (amostras de água subterrânea) podem ser observados no Quadro 4.7.

Quadro 4.7 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Vila Flor (n = 6 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Al ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	68	51	11	37	109	152	141
As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	226	131	2	21	386	634	632
B ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	14	13	6	6	21	23	17
Ba ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	19	16	2	5	34	42	41
Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	53	47	39	43	58	81	42
Ca ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	18,4	10,6	8,1	8,3	25,3	47,7	39,6
Cd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,122	0,09	0,003	0,060	0,120	0,370	0,367
Ce ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,5	0,5	0,1	0,3	0,7	0,9	0,8
Cl ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	24	16	5	11	37	57	52
Co ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1,4	1,4	0,1	0,2	2,1	3,3	3,2
Cs ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,23	0,06	0,01	0,01	0,13	1,27	1,26
Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	10	6	1	2	9	39	38
Dy ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,04	0,03	0,01	0,03	0,05	0,07	0,06
Er ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02



Quadro 4.7 (continuação) – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Vila Flor (n = 6 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	6392	574	5	102	15389	21707	21702
Gd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	0,04	0,02	0,03	0,07	0,11	0,09
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	57	58	22	45	66	93	71
K (mg.l <sup>-1</sup> )	2,7	2,0	1,1	1,5	3,3	6,3	5,2
La ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,20	0,21	0,06	0,12	0,32	0,39	0,33
Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	15	11	3	4	26	34	31
Mg (mg.l <sup>-1</sup> )	11,6	9,7	5,9	6,2	15,9	22,3	16,4
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	452	39	3	14	445	2174	2171
Na ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	20,8	15,9	10,5	12,8	34,4	35,3	24,8
Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,20	0,20	0,07	0,12	0,36	0,43	0,36
Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	4,7	3,4	0,6	1,4	4,6	14,5	13,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	13	7	0	0	17	21	21
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	471	182	76	80	298	2008	1932
Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1,4	1,3	0,4	0,5	2,1	3,0	2,6
Pr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,06	0,05	0,02	0,03	0,09	0,10	0,08
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	2,4	1,5	0,5	0,6	1,9	8,6	8,1
Sb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,31	0,20	0,06	0,09	0,30	1,03	0,97
Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	3,8	3,5	3,0	3,0	5,0	5,0	2,0
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	14595	14189	11442	11505	17643	18602	7160
Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	0,04	0,01	0,02	0,07	0,10	0,09
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	47	19	17	18	65	142	125
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	121	75	58	72	177	269	211
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	0,04	0,03	0,04	0,08	0,09	0,06
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,18	0,14	0,10	0,11	0,22	0,35	0,25
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	55	13	4	7	16	278	274
Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,09	0,03	0,01	0,02	0,17	0,27	0,26

Analisando os valores dos estatísticos apresentados no Quadro 4.7 constata-se que:

- Os elementos/iões Al, As, Br, Ca, Cd, Cl<sup>-</sup>, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>P, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sr e Zn apresentam as diferenças mais acentuadas entre a média e a mediana (média superior à mediana), pressupondo a existência de amostras com elevados teores;

- Os restantes analíticos apresentam valores de média e mediana muito semelhantes, indicando uma distribuição aproximadamente simétrica;
- Observam-se valores elevados no que respeita à amplitude dos dados para as variáveis Al, As, Ba, Cd, Cl<sup>-</sup>, Cs, Co, Cu, Fe, La, Li, Mn, Nd, Ni, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sr, Zn e Zr. Este facto permite afirmar que existe uma forte dispersão dos dados para as variáveis mencionadas.

Os parâmetros estatísticos coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria são apresentados no Quadro 4.8.

**Quadro 4.8 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Vila Flor (n = 6 amostras).**

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al (µg.l <sup>-1</sup> )	77	52	72	0,87
As (µg.l <sup>-1</sup> )	116	261	365	0,89
B (µg.l <sup>-1</sup> )	54	7	15	0,33
Ba (µg.l <sup>-1</sup> )	87	17	29	0,41
Br (µg.l <sup>-1</sup> )	29	15	15	1,61
Ca (mg.l <sup>-1</sup> )	85	16	17	1,71
Cd (µg.l <sup>-1</sup> )	105	0,128	0,060	1,89
Ce (µg.l <sup>-1</sup> )	52	0,3	0,4	0,05
Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	84	20	26	1,21
Cs (µg.l <sup>-1</sup> )	196	0,50	0,12	2,40
Co (µg.l <sup>-1</sup> )	89	1,3	1,9	0,49
Cu (µg.l <sup>-1</sup> )	139	14	7	2,25
Dy (µg.l <sup>-1</sup> )	56	0,02	0,02	0,67
Er (µg.l <sup>-1</sup> )	56	0,01	0,01	1,54
Fe (µg.l <sup>-1</sup> )	151	9632	15287	1,14
Gd (µg.l <sup>-1</sup> )	64	0,03	0,04	1,32
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	41	23	21	0,07
K (mg.l <sup>-1</sup> )	70	1,9	1,8	1,72
La (µg.l <sup>-1</sup> )	57	0,12	0,20	0,25
Li (µg.l <sup>-1</sup> )	83	12	21	0,85
Mg (mg.l <sup>-1</sup> )	55	6,4	9,8	1,07

Quadro 4.8 (continuação) – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Vila Flor (n = 6 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	190	861	431	2,25
Na ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	53	11	22	0,82
Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	61	0,14	0,24	0,57
Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	109	5,1	3,2	1,92
$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	58	8	17	-3,22
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	161	759	218	2,37
Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	72	1,0	1,6	0,54
Pr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	57	0,03	0,06	0,45
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	125	3,1	1,3	2,26
Sb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	117	0,37	0,21	2,06
Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	26	1,0	2,0	0,46
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	21	3055	6138	0,31
Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	75	0,03	0,05	0,92
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	108	50	47	1,84
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	70	85	106	1,42
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	47	0,03	0,04	0,93
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	55	0,01	0,11	1,24
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	198	109	10	2,44
Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	121	0,11	0,15	1,29

A análise dos estatísticos apresentados no Quadro 4.8 permite afirmar que:

- As variáveis As, Cd, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Rb, Sb,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Zn e Zr caracterizam-se por apresentar coeficientes de variação superiores a 100%, o que indica a existência de uma forte dispersão de dados em torno da média. As variáveis Br,  $\text{HCO}_3^-$ , Sc, Si e U apresentam coeficientes de variação inferiores a 50%. Todas as outras variáveis apresentam valores de coeficiente de variação que variam entre 52 e 89%, significando também uma dispersão de dados bastante acentuada;
- Ordenando por ordem decrescente a variabilidade dos analíticos em torno da média, obtém-se a seguinte sequência: Zn > Cs > Mn > P > Fe > Cu > Rb > Zr > Sb

$\text{As} > \text{Ni} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Cl}^- > \text{Li} > \text{Al} > \text{Sm} > \text{Pb} > \text{K} > \text{Sr} > \text{Gd} > \text{Nd} > \text{NO}_3^- > \text{Pr} > \text{La} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Mg}, \text{Y} > \text{B} > \text{Na} > \text{Ce} > \text{U} > \text{HCO}_3^- > \text{Br} > \text{Sc} > \text{Si};$

- São observados valores muito elevados no que respeita ao intervalo interquartil para os elementos As, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si e Sr, o que permite concluir que existe uma grande variabilidade dos dados em torno da média;
- Os dados referentes ao coeficiente de assimetria indicam que as variáveis Br, Ca, Cd, Cl<sup>-</sup>, Co, Cu, Er, Fe, Gd, K, Mn, Ni, P, Rb, Sb, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sr, Yb, Zn e Zr apresentam valores superiores a 1 (para os casos dos elementos Co, Cu, Mn, P, Rb, Sb e Zn o estatístico em questão supera o valor 2), o que significa a presença de amostras com teores mais elevados (e com maior dispersão de dados) que a maioria da população. No caso dos nitratos, o coeficiente de assimetria é fortemente negativo, o que leva a concluir que na matriz de dados a dispersão mais forte pertence às amostras com teores bastante mais baixos.

#### 4.1.2.2. Análise Estatística Bivariada

A matriz de correlação com os valores do coeficiente de correlação de Pearson e de Spearman é apresentada no Quadro 4.9. Apesar de se apresentarem os coeficientes de correlação para todas as variáveis, neste estudo só se comentarão aquelas que se consideram como as mais importantes (As, Fe, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) tendo em consideração os objectivos propostos. Refira-se, também, que apesar de no Quadro 4.9 não se representarem, por questões de espaço, as correlações dos analíticos com os parâmetros pH, condutividade (Cond), teor total de sólidos dissolvidos (TDS) e oxigénio dissolvido (O<sub>2</sub> diss), essas correlações (somente entre os parâmetros e elementos/iões acima referidos) foram realizadas e serão apresentadas e discutidas sempre que for pertinente. Assim, da análise do Quadro 4.9 pode-se afirmar que:

- O par As/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> correlaciona-se com um valor intermédio e negativo, ou seja, os teores de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> são inversamente proporcionais aos de As. Este metalóide

Quadro 4.9 – Coeficientes de correlação de Pearson (azul) e Spearman (vermelho) para as amostras de água subterrânea de Vila Flor (n = 6 amostras).

	Al	As	B	Ba	Br	Ca	Cd	Ce	Cl <sup>-</sup>	Cs	Co	Cu	Dy	Er	Fe	Gd	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K	La	Li	Mg	Mn	Na	Nd	Ni	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	Pb	Pr	Rb	Sb	Sc	Si	Sm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sr	U	Y	Yb	Zn	Zr	
Al	1	-0,49	-0,46	0,26	-0,26	0,03	0,43	0,37	-0,60	0,46	-0,37	0,09	0,21	-0,10	-0,03	0,32	-0,26	-0,43	0,37	-0,09	-0,43	-0,49	-0,54	0,26	-0,37	-0,20	-0,09	0,31	0,32	0,03	-0,03	-0,19	-0,09	0,26	-0,20	0,03	-0,03	0,26	-0,52	0,37	0,32	
As	-0,42	1	0,29	0,43	0,94	0,49	0,26	-0,03	0,94	0,32	0,89	-0,60	0,15	0,10	0,71	0,12	0,77	0,94	-0,03	0,26	0,94	1,00	0,89	0,26	0,03	-0,58	0,60	0,37	0,12	0,83	0,54	0,83	0,77	0,26	0,90	0,66	0,39	0,09	0,06	-0,54	0,20	
B	-0,50	0,28	1	-0,20	0,17	0,29	-0,41	-0,32	0,55	-0,12	0,06	-0,34	-0,03	-0,35	-0,22	-0,23	0,20	-0,32	0,00	0,14	0,29	0,41	-0,12	-0,43	0,29	-0,55	-0,26	-0,22	-0,09	-0,64	-0,22	-0,17	-0,20	-0,12	0,25	-0,12	-0,65	-0,09	0,34	-0,43	-0,49	
Ba	0,09	0,72	-0,07	1	0,54	0,77	0,03	0,77	0,37	0,06	0,60	-0,66	0,70	0,51	0,83	0,81	0,71	0,20	0,77	-0,49	0,49	0,43	0,43	0,83	-0,20	-0,93	0,66	0,26	0,81	0,71	0,43	0,31	0,43	0,83	0,58	0,77	0,58	0,79	0,15	-0,66	0,83	
Br	-0,32	0,95	0,42	0,61	1	0,43	0,43	0,20	0,83	0,46	0,94	-0,66	0,39	0,27	0,77	0,35	0,71	0,89	0,20	0,14	0,83	0,94	0,71	0,49	0,09	-0,64	0,66	0,43	0,35	0,94	0,60	0,83	0,71	0,49	0,99	0,60	0,52	0,29	0,06	-0,43	0,29	
Ca	-0,18	0,92	0,43	0,74	0,96	1	-0,26	0,31	0,60	-0,03	0,37	-0,77	0,15	0,10	0,54	0,38	0,60	0,26	0,31	-0,26	0,60	0,49	0,71	0,43	-0,66	-0,75	0,26	0,03	0,38	0,49	0,03	0,19	0,43	0,43	0,46	0,83	0,03	0,44	0,06	-0,89	0,64	
Cd	-0,06	0,08	-0,55	-0,27	0,06	-0,15	1	-0,09	-0,03	0,95	0,26	0,14	0,09	-0,27	0,31	-0,03	0,14	0,49	-0,09	0,60	0,20	0,26	-0,09	0,03	0,14	-0,23	0,37	0,83	-0,03	0,54	0,60	0,68	0,54	0,03	0,38	0,14	0,33	-0,18	-0,68	0,54	-0,03	
Ce	0,34	0,25	-0,36	0,68	0,17	0,21	-0,15	1	-0,09	-0,17	0,37	-0,43	0,94	0,85	0,49	0,99	0,26	-0,26	1,00	-0,83	-0,09	-0,03	-0,14	0,94	0,14	-0,52	0,43	-0,09	0,99	0,37	0,20	-0,12	-0,14	0,94	0,29	0,20	0,58	0,97	0,46	-0,31	0,75	
Cl	-0,42	0,97	0,48	0,68	0,97	0,96	-0,08	0,20	1	0,12	0,77	-0,71	0,03	0,10	0,54	0,06	0,66	0,83	-0,09	0,14	0,66	0,83	0,94	0,94	0,20	-0,14	-0,46	0,37	0,09	0,06	0,66	0,26	0,62	0,60	0,20	0,81	0,60	0,15	0,09	0,22	-0,71	0,12
Co	-0,09	0,75	0,46	0,39	0,90	0,89	0,08	-0,09	0,81	1	0,20	-0,09	-0,06	-0,39	0,23	0,09	0,09	0,52	-0,17	0,64	0,26	0,32	0,06	0,00	-0,20	-0,25	0,17	0,72	-0,09	0,55	0,38	0,63	0,55	0,00	0,44	0,23	0,06	-0,19	-0,74	0,38	-0,09	
Cr	-0,45	0,81	-0,12	0,65	0,64	0,55	0,28	0,53	0,69	0,28	1	-0,60	0,58	0,51	0,83	0,49	0,77	0,77	0,37	-0,09	0,77	0,89	0,66	0,60	0,31	-0,64	0,77	0,31	0,49	0,89	0,66	0,74	0,60	0,60	0,93	0,54	0,70	0,44	0,31	-0,49	0,41	
Cu	-0,14	-0,21	-0,55	-0,52	-0,27	-0,46	0,91	-0,40	-0,38	-0,23	0,04	1	-0,39	-0,44	-0,43	-0,55	-0,37	-0,37	-0,43	0,37	-0,49	-0,60	-0,60	-0,66	0,43	0,52	-0,14	0,20	-0,55	-0,60	0,09	-0,19	-0,20	-0,66	-0,75	-0,49	-0,03	-0,62	-0,37	0,77	-0,25	
Dy	0,13	0,29	-0,37	0,62	0,16	0,15	-0,04	0,97	0,22	-0,16	0,67	-0,26	1	0,80	0,58	0,95	0,33	-0,03	0,94	-0,70	0,03	0,15	-0,09	0,94	0,39	-0,49	0,58	0,03	0,95	0,52	0,39	0,10	-0,03	0,94	0,46	0,15	0,74	0,91	0,49	-0,21	0,65	
Er	-0,10	0,21	-0,15	0,51	0,05	0,05	-0,27	0,86	0,18	-0,32	0,60	-0,38	0,93	1	0,34	0,86	0,17	-0,14	0,85	-0,85	-0,07	0,10	-0,07	0,85	0,44	-0,22	0,34	-0,37	0,86	0,27	0,10	-0,15	-0,30	0,85	0,36	-0,07	0,54	0,87	0,82	-0,34	0,43	
Fe	-0,34	0,88	0,15	0,89	0,74	0,57	0,84	0,42	0,60	-0,43	0,62	0,60	0,49	0,11	0,55	0,94	0,60	0,49	-0,09	0,77	0,77	0,83	0,83	0,74	0,77	0,60	0,83	0,44	-0,93	0,94	0,60	0,72	0,83	0,82	0,47	0,00	-0,49	0,49	0,78			
Gd	0,05	0,29	-0,23	0,65	0,15	0,17	-0,24	0,94	0,25	0,20	0,63	-0,41	0,97	0,97	0,67	1	0,32	-0,12	0,99	-0,78	0,03	0,12	-0,03	0,99	0,12	-0,57	0,46	-0,06	1,00	0,49	0,23	-0,02	-0,06	0,99	0,44	0,26	0,59	0,99	0,47	-0,38	0,74	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,34	0,70	-0,20	0,77	0,46	0,51	0,05	0,32	0,57	0,16	0,78	-0,03	0,40	0,38	0,81	0,43	1	0,66	0,26	0,03	0,89	0,77	0,77	0,37	0,09	-0,87	0,89	0,54	0,32	0,77	0,77	0,74	0,83	0,37	0,64	0,89	0,70	0,26	0,00	-0,60	0,70	
K	-0,35	0,83	0,41	0,31	0,92	0,83	0,29	-0,18	0,84	0,94	0,45	0,01	-0,17	-0,30	0,46	-0,22	0,29	1	-0,26	0,54	0,89	0,94	0,77	0,03	0,09	-0,43	0,54	0,54	-0,12	0,77	0,60	0,93	0,83	0,03	0,81	0,54	0,33	-0,18	-0,19	-0,26	0,00	
La	0,31	0,24	-0,27	0,66	0,17	0,21	-0,23	0,99	0,22	-0,08	0,51	-0,47	0,96	0,88	0,58	0,95	0,28	-0,19	1	-0,83	-0,09	-0,03	-0,14	0,94	0,14	-0,52	0,43	-0,09	0,99	0,37	0,20	-0,12	-0,14	0,94	0,29	0,20	0,58	0,97	0,46	-0,31	0,75	
Li	-0,31	0,33	-0,04	-0,25	0,37	0,21	0,78	-0,57	0,24	0,49	0,16	0,71	-0,49	-0,65	-0,12	-0,62	0,09	0,68	-0,63	1	0,31	0,26	0,20	-0,71	-0,09	0,14	-0,03	0,60	-0,78	0,09	0,26	0,56	0,54	-0,71	0,03	0,09	-0,21	-0,85	-0,77	0,43	-0,49	
Mg	-0,45	0,99	0,39	0,67	0,97	0,03	0,14	0,99	0,80	0,72	-0,24	0,17	0,11	0,83	0,18	0,65	0,87	0,14	0,36	1	0,94	0,94	0,14	-0,09	0,77	0,60	0,66	0,49	0,03	0,77	0,60	0,83	0,83	0,14	0,75	0,83	0,39	0,00	-0,60	0,35		
Mn	-0,17	0,87	0,47	0,57	0,97	0,97	-0,04	0,06	0,92	0,97	0,44	-0,35	0,00	-0,13	0,62	-0,01	0,35	0,92	0,06	0,36	0,91	1	0,89	0,26	0,03	-0,58	0,60	0,37	0,12	0,83	0,54	0,83	0,77	0,26	0,90	0,66	0,39	0,09	0,06	-0,54	0,20	
Na	-0,44	0,96	0,31	0,82	0,86	0,89	-0,15	0,34	0,94	0,61	0,80	-0,38	0,38	0,36	0,96	0,43	0,79	0,66	0,34	0,09	0,94	0,78	1	0,09	-0,26	-0,58	0,43	0,20	-0,03	0,60	0,31	0,82	0,71	0,09	0,67	0,77	0,15	0,00	0,06	-0,77	0,26	
Nd	0,22	0,23	-0,21	0,60	0,16	0,18	-0,24	0,98	0,22	-0,12	0,52	-0,47	0,96	0,92	0,57	0,97	0,25	-0,20	0,99	-0,64	0,13	0,03	0,33	1	0,09	-0,61	0,49	-0,03	0,99	0,60	0,26	0,09	0,03	1,00	0,58	0,31	0,58	0,97	0,46	-0,43	0,70	
Ni	-0,26	-0,11	-0,55	-0,41	-0,21	-0,44	0,88	-0,11	-0,28	-0,31	0,30	0,92	0,08	-0,01	-0,22	-0,07	0,05	-0,03	-0,17	0,54	-0,18	-0,38	-0,26	-0,14	1	0,20	0,43	0,09	0,12	0,03	0,49	0,19	-0,09	0,09	0,03	-0,37	0,64	0,03	0,37	0,37	-0,09	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,19	-0,72	0,32	-0,90	-0,61	-0,70	-0,10	-0,52	-0,61	-0,46	-0,64	0,17	-0,46	-0,24	-0,75	-0,42	-0,79	-0,43	-0,46	-0,10	-0,66	-0,58	-0,72	-0,38	0,15	1	-0,78	-0,55	-0,57	-0,81	-0,64	-0,58	-0,72	-0,61	-0,62	-0,93	-0,62	-0,52	0,13	0,58	-0,88	
P	-0,33	0,49	-0,19	0,70	0,25	0,27	-0,14	0,67	0,40	-0,17	0,81	-0,22	0,79	0,85	0,81	0,84	0,80	-0,06	0,67	-0,35	0,40	0,06	0,65	0,68	0,06	-0,54	1	0,66	0,46	0,77	0,94	0,74	0,71	0,49	0,58	0,66	0,94	0,35	0,00	-0,26	0,70	
Pb	0,09	0,29	-0,48	0,03	0,27	0,18	0,84	-0,24	0,13	0,37	0,22	0,71	-0,22	-0,51	-0,04	-0,39	0,27	0,50	-0,33	0,85	0,27	0,28	0,08	-0,40	0,54	-0,44	-0,19	1	-0,06	0,60	0,83	0,80	0,83	-0,03	0,32	0,54	0,52	-0,21	-0,74	0,26	0,32	
Pr	0,27	0,19	-0,21	0,58	0,13	0,16	-0,26	0,98	0,18	-0,12	0,47	-0,49	0,95	0,90	0,53	0,95	0,19	-0,22	0,99	-0,66	0,09	0,02	0,29	1,00	-0,17	-0,35	0,63	-0,42	1	0,49	0,23	-0,02	-0,06	0,99	0,44	0,26	0,59	0,99	0,47	-0,38	0,74	
Rb	-0,15	0,84	0,43	0,48	0,96	0,93	0,09	0,04	0,89	0,99	0,43	-0,25	-0,02	-0,17	0,55	-0,05	0,26	0,95	0,04	0,45	0,87	0,99	0,71	0,01	-0,27	-0,54	-0,02	0,35	0,00	1	0,71	0,83	0,77	0,60	0,93	0,71	0,64	0,41	-0,09	-0,37	0,52	
Sb	-0,29	0,21	-0,50	-0,17	0,11	-0,09	0,95	-0,16	0,02	0,03	0,45	0,90	0,00	-0,16	-0,01	-0,16	0,29	0,31	-0,24	0,78	0,16	-0,03	0,03	-0,24	0,91	-0,17	0,09	0,80	-0,28	0,07	1	0,83	0,77	0,26	0,49	0,54	0,88	0,09	-0,25	0,03	0,49	
Sc	-0,40	0,77	-0,07	0,29	0,73	0,58	0,68	-0,04	0,66	0,63	0,71	0,44	0,07	-0,12	0,48	-0,05	0,52	0,82	-0,09	0,79	0,75	0,63	0,59	-0,10	0,46	-0,53	0,20	0,75														

apresenta uma correlação elevada com o Fe e os bicarbonatos e os pares As/Mn e As/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> apresentam os maiores valores de coeficientes de correlação. O As correlaciona-se positivamente com a condutividade (As/Cond = 0,94) e com o total de sólidos dissolvidos (As/TDS = 0,94) e negativamente com o parâmetro oxigénio dissolvido (As/O<sub>2</sub> diss = -0,54);

- O Fe apresenta um coeficiente de correlação elevado mas negativo com os nitratos. Já com o Mn e o ião SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a correlação é elevada e com os bicarbonatos muito elevada. Este metal apresenta coeficientes de correlação intermédios com a condutividade (0,58) e o teor total de sólidos dissolvidos (0,54). Este parâmetro estatístico caracteriza-se ainda por apresentar um valor elevado e negativo para o par Fe/O<sub>2</sub> dissolvido (-0,83);
- O ião HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> caracteriza-se, tal como o Fe, por estar fortemente correlacionado com o ião NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, mas com um coeficiente negativo, indicando concentrações inversamente proporcionais entre os dois analíticos. Com um coeficiente de correlação de 0,64, o par HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> apresenta uma correlação intermédia. Já o coeficiente de correlação HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Mn é considerado elevado. Relativamente aos parâmetros físico-químicos, o ião bicarbonato correlaciona-se somente com a condutividade através de um coeficiente de correlação de 0,61;
- Relativamente ao Mn, existe uma correlação muito elevada entre este elemento e os sulfatos (0,90). Já o par Mn/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresenta um coeficiente de correlação intermédio e negativo (-0,58). O Mn apresenta também um coeficiente intermédio e negativo com o oxigénio dissolvido (-0,54), enquanto que os pares Mn/Cond e Mn/TDS apresentam valores de coeficiente de correlação positivos e muito elevados, 0,93 e 0,94 respectivamente;
- Os nitratos apresentam um coeficiente de correlação com os sulfatos de -0,62, um valor considerado intermédio. Os teores deste ião correlacionam-se de forma inversa e intermedianamente com os valores de pH (foi calculado um coeficiente de correlação de -0,72) e de forma directa e medianamente com a condutividade (0,53).

- Os sulfatos apresentam coeficientes de correlação de 0,75 com a condutividade e de 0,81 com o teor total de sólidos dissolvidos.

#### 4.1.2.3. Especificação do Arsénio

A especificação do As nas águas subterrâneas foi efectuada recorrendo-se ao programa informático *PHREEQC*® desenvolvido e disponibilizado gratuitamente pelos Serviços Geológicos dos Estados Unidos da América. Para este estudo, a base de dados utilizada foi a *wateq4f*, tendo sido introduzidas as seguintes variáveis: temperatura, pH, potencial redox (sob a forma de *pe*), Al, alcalinidade (sob a forma de  $\text{HCO}_3^-$ ), As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Cl, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , P, Pb, Rb,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Si, Sr e Zn. É necessário referir que devido a uma avaria do equipamento, o valor do potencial redox introduzido foi de 4 para todas as amostras, sendo este o valor que o software usa por defeito quando não existem leituras daquele parâmetro.

O Quadro 4.10 apresenta os valores da concentração molal para as diferentes espécies de  $\text{As}^{3+}$  e  $\text{As}^{5+}$  calculadas pelo programa informático utilizado.

Quadro 4.10 – Especificação e abundância de arsénio nas amostras de água subterrânea da zona de estudo de Vila Flor.

Espécie	Estado de oxidação	Molalidade (molal)					
		VF AG 1	VF AG 2	VF AG 3	VF AG 4	VF AG 5	VF AG 6
$\text{H}_2\text{AsO}_3$	Arsenito $\text{As}^{3+}$	$1,1 \times 10^{-12}$	$7,6 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-9}$	$6,8 \times 10^{-10}$	$3,4 \times 10^{-10}$	$8,1 \times 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{AsO}_3^-$		$8,8 \times 10^{-16}$	$2,6 \times 10^{-14}$	$6,5 \times 10^{-13}$	$4,4 \times 10^{-13}$	$1,4 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-13}$
$\text{H}_4\text{AsO}_3^+$		$3,6 \times 10^{-19}$	$3,6 \times 10^{-17}$	$1,6 \times 10^{-15}$	$2,7 \times 10^{-16}$	$2,8 \times 10^{-16}$	$1,7 \times 10^{-17}$
$\text{HASO}_3^{2-}$		$2,1 \times 10^{-24}$	$2,7 \times 10^{-23}$	$6,5 \times 10^{-22}$	$8,8 \times 10^{-22}$	$1,6 \times 10^{-22}$	$5,0 \times 10^{-22}$
$\text{AsO}_3^{3-}$		$6,2 \times 10^{-34}$	$3,3 \times 10^{-33}$	$7,8 \times 10^{-32}$	$2,3 \times 10^{-31}$	$2,2 \times 10^{-32}$	$3,0 \times 10^{-31}$
Total		$1,1 \times 10^{-12}$	$7,6 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-9}$	$6,8 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^{-10}$	$8,1 \times 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	Arsenato $\text{As}^{5+}$	$2,1 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-7}$	$6,9 \times 10^{-6}$
$\text{HASO}_4^{2-}$		$2,6 \times 10^{-9}$	$5,7 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$6,1 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-6}$
$\text{H}_3\text{AsO}_4$		$2,4 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-11}$	$7,0 \times 10^{-10}$	$6,5 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-10}$	$4,4 \times 10^{-10}$
$\text{AsO}_4^{3-}$		$9,2 \times 10^{-15}$	$9,0 \times 10^{-15}$	$1,9 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$1,2 \times 10^{-11}$
Total		$2,4 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-6}$

Da observação do Quadro 4.10 constata-se que:

- Em todas as amostras o As existente encontra-se fundamentalmente no estado de oxidação 5+. Este era um resultado expectável uma vez que em meios aquosos

ácidos e oxidantes o estado de oxidação que prevalece é o  $\text{As}^{5+}$  (Smedley & Kinniburgh, 2002; Sracek *et al.*, 2004);

- No que respeita às espécies presentes, a mais abundante é a  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Este resultado está de acordo com Smedley & Kinniburgh (2002) e Sracek *et al.* (2004), que consideram que em ambientes aquosos com as características do encontrado em Vila Flor (ácidas e oxidantes) a espécie mencionada é a mais comum.

Os índices de saturação referentes às possíveis fases sólidas presentes em solução calculados através da utilização do programa informático *PHREEQC*® estão indicados no Quadro 4.11.

Quadro 4.11 – Índices de saturação das possíveis fases sólidas presentes em solução nas amostras de água subterrânea da zona de estudo de Vila Flor.

	Índices de saturação					
	VF AG 1	VF AG 2	VF AG 3	VF AG 4	VF AG 5	VF AG 6
$\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-5,55	-4,92	-4,07	-3,63	-5,19	-3,56
Arsenolite	-22,39	-18,64	-15,87	-16,63	-17,31	-18,62
$\text{As}_2\text{O}_5$	-31,64	-29,72	-26,71	-26,84	-27,86	-27,13
As nativo	-29,38	-26,37	-24,93	-26,16	-25,84	-28,11
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	1,21	-0,02	1,72	6,22	-0,48	7,04
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-20,50	-20,90	-18,39	-15,25	-19,00	-13,14
Claudetite	-22,44	-18,70	-15,92	-16,78	-17,36	-18,67
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-14,92	-15,33	-10,27	-12,84	-13,33	-11,98
$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-21,94	-19,89	-15,47	-11,21	-17,93	-7,84
$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-26,56	-24,70	-20,80	-20,84	-23,99	-22,27
$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	-18,66	-19,66	-15,21	-15,61	-18,55	-13,17
Escorodite	-8,55	-9,14	-6,83	-4,72	-	-4,13
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	-21,24	-21,06	-14,81	-18,95	-19,95	-16,88

A análise dos valores apresentados no Quadro 4.11 permite concluir que a maioria das fases sólidas está em desequilíbrio com a solução, uma vez que os índices de saturação apresentam valores diferentes de zero. A presença de valores inferiores a zero significa que a solução está subsaturada em relação à fase sólida, o que leva a concluir que se as actuais condições físico-químicas prevalecerem, as fases minerais continuarão



a ser dissolvidas até ser atingido o equilíbrio entre as fases sólidas e a fase aquosa. Quando esse equilíbrio for atingido, os índices de saturação serão de zero.

Existe, no entanto, uma fase sólida cujos índices de saturação são positivos –  $Ba_3(AsO_4)_2$  nas amostras VF AG 1, VF AG 3, VF AG 4 e VF AG 6, o que significa que a solução encontra-se sobresaturada nesta fase mineral. Este evento poderá originar a precipitação de sais com As e Ba caso as condições do meio assim o permitam. Nas amostras VF AG 2 e VF AG 5, e apesar dos valores dos índices de saturação serem negativos, eles encontram-se muito próximos de zero, o que corresponde a uma situação de quase equilíbrio entre a fase mineral em questão e a solução.

Refira-se ainda que a amostra VF AG 5 caracteriza-se por ser a única onde não existe escorodite, facto justificado pela baixa concentração de Fe em solução.

#### 4.1.3. Amostras de Água da Chuva

No Anexo V estão apresentados os resultados das amostras de água da chuva que foram colhidas em Vila Flor. Não se tecerão comentários nem será realizada uma análise estatística uma vez que os resultados são considerados normais. O valor de pH medido foi de 6,9.

#### Síntese Interpretativa

As análises dos teores totais das amostras de rocha permitem concluir que os teores de As são, por vezes, bastante elevados, apesar de nesta zona do país os valores de fundo relativamente a este metalóide serem naturalmente elevados.

Relativamente às amostras de água subterrânea, verifica-se que em 4 das 6 amostras a concentração máxima admitida ( $10 \mu g.l^{-1}$ ) é largamente ultrapassada nas amostras VG AG 3 a VF AG 6. A fácies hidroquímica caracteriza-se por ser do tipo sulfatada e bicarbonatada no que respeita aos aniões e por apresentar uma característica mista relativamente aos catiões. Estes resultados parecem indicar que a

presença de As nas águas subterrâneas pode estar associada à oxidação de minerais de As (arsenopirite, por exemplo) e à criação de condições redutoras, que originam a redução dos óxidos e dos hidróxidos de Fe e a consequente mobilização do As que pudesse estar adsorvido àqueles compostos. Os valores dos coeficientes de correlação positivos dos pares As/Fe e As/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> estão de acordo com a possível criação de condições redutoras, assim como a correlação negativa entre o As e o O<sub>2</sub> dissolvido (Burgess & Pinto, 2005). No entanto a oxidação da pirite parece ser o factor mais importante para a existência de As em solução. A especiação do As indicou que em solução este metalóide se encontra sob a forma de arsenato (As<sup>5+</sup>). Dentre este estado de oxidação, a espécie mais comum é a H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Os índices de saturação são, regra geral, todos negativos, o que significa que a propabilidade de aumento da concentração em As nas águas subterrâneas é elevada, pois caso as presentes condições fisico-químicas do meio permaneçam, os minerais portadores de As existentes nas rochas continuarão a ser dissolvidos até ser atingida uma situação de equilíbrio.

## 4.2. Baião

### 4.2.1. Amostras de Rocha e de Filões de Quartzo

No Anexo III apresentam-se os resultados da análise química total para as 21 amostras de rocha e 6 amostras de filões de quartzo colhidas em Baião. Os elementos Ag, Au, Cd, Hg, S e Se apresentam concentrações abaixo do limite de detecção do método de análise para mais do que 60% das amostras, e por esta razão esses elementos não serão discutidos neste estudo.

No Quadro 4.12 apresentam-se os valores dos percentis relativos ao As calculados para a elaboração da cartografia pontual dos teores em As nas amostras em questão (Figura 4.7).

A distribuição dos teores de As não apresenta um padrão definido, verificando-se a ocorrência de teores mais ou menos elevados em toda a área de estudo. Os filões de quartzo apresentam sempre teores em As muito baixos em comparação com os obtidos

nas amostras de rocha. Por esta razão, o estudo deste meio amostral restringir-se-á à cartografia pontual dos teores de As.

Quadro 4.12 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de rocha e de filões de quartzo em Baião.

Elemento	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	P 95	P 97,5
As rochas ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	4,1	5,6	8,8	14,3	26,7	27,1	18,8
As filões ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	0,6	1,1	1,5	1,9	2,5	2,7	2,8

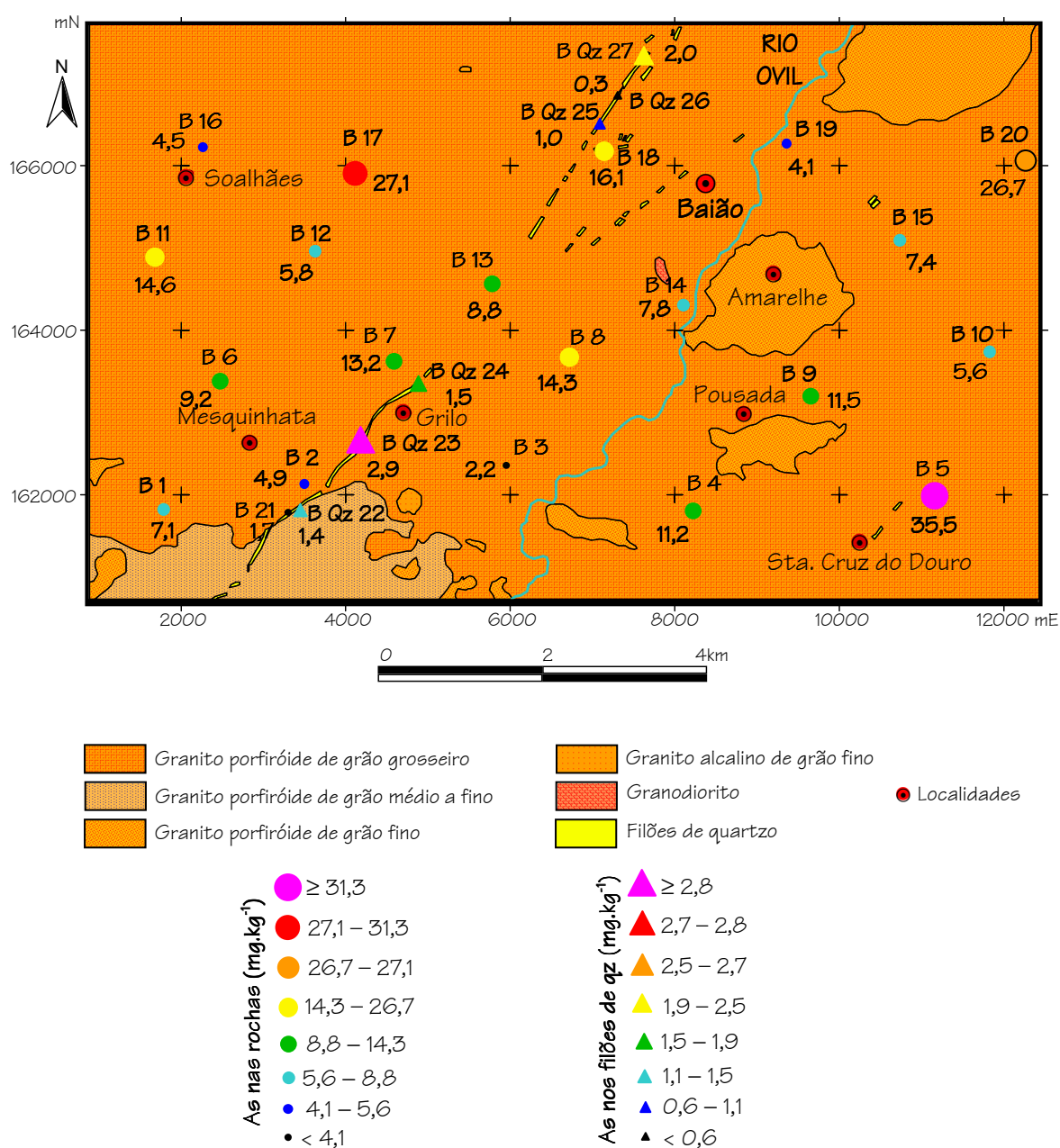


Figura 4.7 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de rocha e filões de quartzo em Baião.

## 4.2.1.1. Análise Estatística Univariada

Os parâmetros estatísticos média, mediana, mínimo, máximo, 1º e 3º quartis e amplitude das 30 variáveis (teores em Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn) para a totalidade das amostras de rocha apresentam-se no Quadro 4.13, conjuntamente com os valores médios propostos por Reimann & Caritat (1998) para granitos.

**Quadro 4.13 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Baião e teores médios propostos na bibliografia para granitos (n = 21 amostras).**

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude	Valores bibliografia <sup>(a)</sup>
Al (%)	1,19	1,16	0,54	1,03	1,30	1,83	1,29	7,3
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	9,8	8,8	1,7	5,6	14,3	20,5	18,8	3
B (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,0	1,0	0,5	0,5	4,0	7,0	6,5	15
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	31	32	10	19	37	66	56	600
Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,4	1,5	0,1	0,9	1,7	3,0	2,9	0,2
Ca (%)	0,20	0,19	0,01	0,16	0,22	0,34	0,33	0,9
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	3,8	3,8	0,3	3,0	4,4	7,8	7,5	4
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	13	12	4	10	15	24	20	10
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	8,9	8,9	3,5	7,0	10,1	15,1	11,6	12
Fe (%)	1,56	1,62	0,16	1,45	1,70	2,51	2,35	2
Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	6,1	6,0	1,0	6,0	7,0	8,0	7,0	18
K (%)	0,58	0,62	0,10	0,51	0,71	0,90	0,80	3,3
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	25	24	11	22	27	52	41	50
Mg (%)	0,35	0,34	0,09	0,28	0,39	0,67	0,58	0,5
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	265	258	46	240	314	393	347	400
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,8	0,9	0,4	0,7	0,9	1,1	0,7	1,5
Na (%)	0,018	0,018	0,004	0,016	0,021	0,028	0,024	2,5
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	7	6	2	6	8	13	10	5
P (%)	0,111	0,117	0,003	0,106	0,125	0,144	0,141	0,075
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	6	6	2	6	7	11	9	20
Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,090	0,100	0,050	0,100	0,100	0,100	0,005	0,3
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,1	2,1	0,2	1,8	2,5	3,4	3,2	5
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	5,1	4,0	2,0	4,0	7,0	9,0	7,0	220
Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	18	18	3	16	20	35	32	15
Ti (%)	0,117	0,120	0,001	0,104	0,148	0,191	0,190	0,3
Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,8	0,8	0,1	0,7	1,0	1,1	1,0	1,1
U (mg.kg <sup>-1</sup> )	7,3	6,3	1,7	5,6	9,7	14,1	12,4	4
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	15,3	16,0	0,5	12,0	18,0	27,0	26,0	70

Quadro 4.13 (continuação) – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Baião e teores médios propostos na bibliografia para granitos (n = 21 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude	Valores bibliografia <sup>(a)</sup>
W (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,43	0,40	0,05	0,30	0,50	0,90	0,85	1,5
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	59	61	3	56	69	77	74	50

(a) Reimann & Caritat (1998)

Da observação conjugada do Quadro 4.13 e dos dados apresentados no Anexo III é possível afirmar que:

- Nas amostras de rocha o As apresenta concentrações que variam entre 1,7 mg.kg<sup>-1</sup> (B 21) e 20,5 mg.kg<sup>-1</sup> (B 5), enquanto que para os filões de quartzo este mesmo elemento apresenta um teor mínimo de 0,25 mg.kg<sup>-1</sup> (B Qz 26) e um máximo de 2,9 mg.kg<sup>-1</sup> (B Qz 23). Deste modo, os teores em As encontrados nas rochas são, regra geral, um pouco superiores aos propostos por Reimann & Caritat (1998) para rochas graníticas, um valor médio de 3 mg.kg<sup>-1</sup>. Tal como acontece para Vila Flor, a zona de Baião também se caracteriza por apresentar teores de fundo em As nos solos mais elevados do que naturalmente se encontra em zonas graníticas (Ferreira, 2004);
- No que respeita ao conjunto dos elementos maiores, verifica-se que para o caso dos elementos Al, Ca, K e Na, os teores apresentados pelas amostras de rocha e filões encontram-se abaixo dos valores médios propostos por Reimann & Caritat (1998) – 7,3%, 0,9%, 3,3% e 2,5% respectivamente. Para o Al, a gama de teores nas rochas varia entre 0,80 e 1,83%, enquanto que para o Ca os teores medidos variam entre 0,10 e 0,34%. Já para o K e o Na, o primeiro apresenta uma gama de teores com um mínimo de 0,10% e um máximo de 0,90% e as concentrações do segundo variam entre 0,013 e 0,028%. O Fe varia entre 0,16 e 2,51% e comparando com o teor proposto por Reimann e Caritat (1998) para granitos (2%), verifica-se que a maioria das amostras apresenta teores abaixo daquele valor. No entanto, a amostra B 4 apresenta uma concentração em Fe semelhante àquela proposta pelos autores em questão. As amostras B 9 e B 14 apresentam também teores em Fe superiores a 2%. Quanto ao Mg, a maioria das amostras estudadas (17 das

21 amostras) caracteriza-se por apresentar teores inferiores ao valor proposto na bibliografia. Os teores em Mg das amostras B 9 e B 15 são semelhantes ao valor médio proposto por Reimann & Caritat (1998) em granitos (0,5%), enquanto que as amostras B 4 e B 14 destacam-se por superar aquele valor;

- Relativamente aos elementos menores Mn, P e Ti, verifica-se que para o caso do Mn o teor médio proposto por Reimann e Caritat (1998) para os granitos somente é superado pela amostra B Qz 23. Todas as restantes amostras apresentam teores semelhantes ou inferiores a  $400 \text{ mg.kg}^{-1}$ , com destaque para a amostra B 21 que tem uma concentração em Mn muito baixa ( $46 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Os teores de P nas amostras estudadas variam entre 0,003 e 0,144%. De acordo com os autores supra-citados, a concentração média neste elemento em granitos é de 0,075%, pelo que se verifica que somente uma amostra de rocha apresenta teor inferior ao proposto. A gama de teores de Ti nas amostras (0,001 – 0,191%) é inferior ao valor médio proposto por Reimann & Caritat (1998) para granitos (0,3%);
- De entre os elementos traço, verifica-se que as amostras de rocha pertencentes a Baião apresentam concentrações em B, Ba, Ga, La, Mo, Pb, Sb, Sc, Sr, V e W sempre inferiores aos valores médios propostos por Reimann e & Caritat (1998). Já o conjunto formado pelas variáveis Bi, U e Zn sobressai das restantes variáveis, uma vez que as concentrações registadas em todas as amostras são muito semelhantes ou superam os valores médios ( $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  e  $4 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) referenciados pelos mesmos autores. Para os restantes elementos, verifica-se que não existe uma tendência definida relativamente aos teores propostos por Reimann & Caritat (1998);

A observação conjugada dos estatísticos apresentados no Quadro 4.13, permite afirmar que:

- Para quase todas as variáveis são notórias as semelhanças entre os valores da média e da mediana, o que pressupõe uma distribuição de dados aproximadamente simétrica. Os elementos que apresentam maior disparidade entre estes dois parâmetros estatísticos são As, B, Ca, Fe, K, Mg, Ni, Sr e U, sempre com valores

da média superiores ao da mediana. Este facto poderá indicar a presença de amostras que se destacam dos respectivos conjuntos de dados por apresentarem teores mais elevados;

- Regra geral, as amplitudes verificadas para todos os elementos indicam uma grande dispersão dos dados.

Os parâmetros estatísticos indicadores da dispersão dos dados (coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria) podem ser observados no Quadro 4.14.

**Quadro 4.14 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Baião (n = 21 amostras).**

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al (%)	25	0,30	0,27	0,18
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	55	5,4	8,7	0,33
B (mg.kg <sup>-1</sup> )	94	1,9	3,5	1,20
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	46	14	18	0,90
Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	48	0,7	0,8	0,55
Ca (%)	39	0,08	0,06	-0,14
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	41	1,6	1,4	0,39
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	37	4,7	5,0	0,67
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	35	3,1	3,1	0,47
Fe (%)	30	0,47	0,25	-1,08
Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	28	1,7	1,0	-1,52
K (%)	36	0,2	0,2	-1,05
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	34	8,3	5,0	1,78
Mg (%)	39	0,13	0,11	0,42
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	29	76	74	-0,75
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	28	0,22	0,20	-0,71
Na (%)	28	0,005	0,005	-0,68
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	33	2,3	2,1	0,80
P (%)	25	0,028	0,019	-3,08
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	28	1,7	1,3	0,55
Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	25	0,02	0,00	-1,32
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	38	0,8	0,7	-0,40

Quadro 4.14 (continuação) – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Baião (n = 21 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	36	1,9	3,0	0,61
Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	34	6,1	4,4	0,26
Ti (%)	42	0,05	0,04	-1,13
Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	35	0,28	0,30	-1,35
U (mg.kg <sup>-1</sup> )	44	3,3	4,1	0,53
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	45	6,9	6,0	0,02
W (mg.kg <sup>-1</sup> )	51	0,22	0,20	0,20
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	28	16	13	-2,24

Analisando os dados fornecidos pelo Quadro 4.14 nota-se que:

- A maioria dos elementos apresenta coeficientes de variação entre 25 e 48%. As variáveis As, B e W caracterizam-se por terem coeficientes de variação acima dos 50% (o B atinge quase 100%), o que significa uma dispersão de dados bastante forte;
- Ordenando as variáveis em estudo por ordem decrescente de variabilidade em torno da média, estas distribuem-se na seguinte ordem: B > As > W > Bi > Ba > V > U > Ti > Co > Ca, Mg > Sc > Cr > Sr, K > Tl, Cu > Th, La > Ni > Fe > Mn > Ga, Mo, Na, Pb, Zn > Al, P, Sb;
- Os valores relativos ao intervalo interquartil são elevados para as variáveis As, Ba, Mn e Zn, indicando uma forte dispersão dos dados em torno da média;
- Os coeficientes de assimetria positivos dizem respeito aos elementos (ordenados por ordem decrescente): Au, La, B, Ba, Ni, Cr, Sr, Pb, Bi, U, Cu, Mg, Co, As, Th, W, Al e V. Sendo valores positivos, indicam que a curva de distribuição dos dados está deslocada no sentido dos teores mais elevados (indicando assim uma maior dispersão). Os valores calculados são inferiores a 2 (com a exceção do Au) mostrando que essa assimetria positiva não é muito marcada. Com valores negativos para este mesmo parâmetro estão os restantes elementos e por ordem



decrecente eles ordenam-se da seguinte forma: Ca, Sc, Na, Mo, Mn, K, Fe, Ti, Sb, Tl, Ga, Zn e P. Estes dois últimos elementos apresentam coeficientes de assimetria mais negativos, o que significa que há maior dispersão nos baixos teores de Zn e P (distribuições assimétricas negativas).

#### 4.2.1.2. Análise Estatística Bivariada

Os coeficientes de correlação de Pearson e Spearman foram calculados para os pares de elementos relativamente às amostras de rocha de Baião (Quadro 4.15). A negrito indicam-se os coeficientes de correlação superiores, em módulo, a 0,50. Tal como para Vila Flor, os coeficientes de correlação serão denominados de intermédios se compreendidos entre 0,50 e 0,70, elevados se entre 0,71 e 0,85 e muito elevados a partir de 0,86. Observando o Quadro 4.15, verifica-se que:

- A variável Al apresenta correlações intermédias com as variáveis Sc, Sr e Th. Já com as variáveis Co, Cr, Fe, Ga, La, Mg, Ni e V, o Al apresenta correlações elevadas. Regra geral, a variável Al tende a correlacionar-se com o as variáveis Fe, o Cr e o V (Foregs Atlas, 2007 – W 29) e a possível presença de turmalina pode contribuir para existência daquelas associações. A correlação Al/Mg poderá estar associada à presença de micas nas amostras estudadas;
- A variável As apresenta sempre correlações intermédias com as variáveis Mo e U;
- As associações B/Ba, B/Na e B/Sc apresentam também correlações intermédias;
- A variável Ca apresenta coeficientes de correlação intermédios com as variáveis K, Sc, Ti, Tl e Zn e elevados com as variáveis Na e W;
- A variável Co apresenta valores intermédios do coeficiente de correlação com as variáveis K, P, Sc, Sr, Ti e Zn, elevados com as variáveis Cu, Ga e Th e muito elevados com as variáveis Cr, Fe, La, Mg, Ni e V. A associação do Co com o Cr, Fe, Ni e V, poderá ser devida ao facto destes elementos pertencerem ao mesmo período do quadro periódico (Foregs Atlas, 2007 – W 30);

Quadro 4.15 – Coeficientes de correlação de Pearson (azul) e Spearman (vermelho) para as amostras de rocha de Baião (n = 21 amostras).

	Al	As	B	Ba	Bi	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Sc	Sr	Th	Ti	Tl	U	V	W	Zn
Al	1	0,03	0,16	0,46	-0,26	0,02	0,75	0,79	0,49	0,75	0,84	0,45	0,70	0,75	0,33	0,06	0,16	0,75	0,41	0,22	0,30	0,51	0,54	0,59	0,43	0,17	0,08	0,79	-0,07	0,36
As	-0,01	1	0,34	0,12	0,46	-0,06	-0,17	0,10	-0,01	-0,15	0,01	-0,06	-0,14	-0,12	0,48	0,53	0,28	-0,01	-0,09	-0,01	0,44	-0,07	0,19	-0,18	-0,12	0,04	0,65	-0,07	-0,02	-0,26
B	0,26	0,19	1	0,53	-0,05	0,41	0,32	0,27	0,36	0,34	0,23	0,40	0,23	0,31	0,23	0,35	0,65	0,26	0,37	0,16	0,21	0,51	0,08	0,12	0,48	0,28	0,23	0,32	0,44	0,37
Ba	0,46	0,05	0,45	1	-0,01	0,60	0,60	0,58	0,42	0,55	0,48	0,88	0,47	0,67	0,34	0,15	0,62	0,56	0,44	0,24	0,45	0,83	0,18	0,21	0,92	0,72	0,11	0,70	0,40	0,66
Bi	-0,16	0,49	-0,16	-0,02	1	0,28	-0,32	-0,16	-0,03	-0,34	-0,29	-0,05	-0,31	-0,28	0,27	0,30	0,09	-0,22	0,18	0,03	0,36	-0,02	0,14	-0,32	-0,12	0,36	0,54	-0,25	0,23	-0,12
Ca	0,07	-0,07	0,35	0,52	0,25	1	0,37	0,33	0,40	0,36	0,18	0,64	0,38	0,43	0,22	0,13	0,75	0,31	0,42	0,09	0,12	0,60	-0,14	0,21	0,70	0,66	-0,10	0,42	0,76	0,70
Co	0,88	-0,09	0,35	0,51	-0,19	0,32	1	0,87	0,77	0,92	0,82	0,51	0,88	0,96	0,42	-0,07	0,31	0,92	0,60	0,27	0,34	0,69	0,51	0,71	0,63	0,20	-0,08	0,95	0,19	0,62
Cr	0,86	0,03	0,24	0,56	-0,15	0,20	0,92	1	0,66	0,86	0,81	0,51	0,85	0,88	0,51	0,26	0,38	0,96	0,43	0,28	0,47	0,56	0,50	0,72	0,55	0,24	0,06	0,91	0,12	0,42
Cu	0,59	-0,13	0,23	0,43	0,05	0,41	0,74	0,67	1	0,67	0,47	0,30	0,65	0,73	0,48	-0,10	0,34	0,69	0,68	0,15	0,27	0,53	0,41	0,47	0,41	0,21	0,16	0,70	0,34	0,37
Fe	0,86	-0,04	0,37	0,47	-0,04	0,43	0,92	0,85	0,65	1	0,84	0,57	0,92	0,93	0,42	0,04	0,36	0,86	0,43	0,22	0,18	0,64	0,36	0,84	0,64	0,25	-0,18	0,91	0,16	0,61
Ga	0,84	-0,04	0,35	0,54	-0,04	0,43	0,82	0,77	0,50	0,92	1	0,48	0,76	0,82	0,28	0,10	0,21	0,79	0,34	0,18	0,36	0,66	0,45	0,69	0,51	0,21	0,02	0,84	0,13	0,60
K	0,26	0,01	0,47	0,80	0,15	0,73	0,27	0,26	0,23	0,43	0,55	1	0,43	0,62	0,14	0,19	0,65	0,48	0,22	0,16	0,18	0,81	-0,02	0,35	0,96	0,79	-0,08	0,65	0,49	0,73
La	0,76	-0,11	0,18	0,29	-0,23	0,17	0,91	0,88	0,63	0,87	0,71	0,05	1	0,86	0,51	0,08	0,35	0,84	0,49	0,33	0,14	0,52	0,46	0,86	0,54	0,13	-0,29	0,84	0,10	0,58
Mg	0,86	-0,15	0,36	0,57	-0,23	0,34	0,97	0,93	0,74	0,92	0,83	0,33	0,91	1	0,41	0,02	0,42	0,89	0,53	0,14	0,38	0,72	0,39	0,69	0,71	0,32	-0,04	0,98	0,21	0,62
Mn	0,49	0,50	0,13	0,42	0,37	0,32	0,62	0,64	0,50	0,58	0,45	0,20	0,60	0,53	1	0,18	0,32	0,48	0,42	0,00	0,28	0,15	0,52	0,33	0,18	0,14	0,15	0,41	0,00	0,12
Mo	0,10	0,56	0,21	0,14	0,35	0,03	0,06	0,24	-0,08	0,18	0,21	0,21	0,10	0,06	0,35	1	0,41	0,21	-0,05	0,26	0,37	0,05	0,24	0,17	0,09	0,11	0,35	0,05	0,21	-0,04
Na	0,25	0,37	0,51	0,54	0,26	0,70	0,36	0,34	0,34	0,50	0,49	0,73	0,24	0,36	0,50	0,43	1	0,34	0,16	-0,04	0,06	0,47	-0,13	0,26	0,67	0,48	-0,03	0,40	0,54	0,52
Ni	0,84	0,04	0,23	0,52	-0,15	0,18	0,94	0,98	0,64	0,83	0,76	0,21	0,89	0,91	0,67	0,26	0,32	1	0,47	0,32	0,46	0,57	0,57	0,71	0,55	0,16	0,02	0,91	0,14	0,46
P	0,54	0,19	0,27	0,44	0,39	0,64	0,60	0,48	0,57	0,68	0,68	0,50	0,44	0,53	0,65	0,28	0,57	0,50	1	0,28	0,43	0,56	0,58	0,16	0,35	0,28	0,26	0,54	0,38	0,41
Pb	0,51	0,14	0,44	0,38	0,05	0,24	0,45	0,39	0,25	0,49	0,52	0,39	0,23	0,37	0,30	0,33	0,28	0,40	0,59	1	0,28	0,32	0,50	0,34	0,23	-0,03	-0,04	0,18	-0,01	0,22
Sb	0,39	0,39	0,25	0,44	0,28	0,16	0,39	0,46	0,24	0,31	0,42	0,20	0,22	0,38	0,39	0,46	0,18	0,47	0,48	0,38	1	0,41	0,50	-0,05	0,23	0,25	0,72	0,43	0,08	0,02
Sc	0,57	-0,06	0,58	0,79	0,07	0,62	0,61	0,52	0,48	0,68	0,80	0,82	0,37	0,64	0,30	0,14	0,58	0,50	0,65	0,58	0,43	1	0,26	0,36	0,86	0,63	0,09	0,74	0,51	0,83
Sr	0,65	0,20	0,16	0,27	0,07	-0,10	0,63	0,61	0,41	0,49	0,42	-0,05	0,52	0,51	0,60	0,29	0,04	0,66	0,52	0,69	0,48	0,31	1	0,37	0,02	-0,15	0,27	0,43	-0,16	0,13
Th	0,77	-0,09	0,18	0,23	-0,12	0,26	0,88	0,83	0,61	0,93	0,77	0,15	0,93	0,86	0,59	0,17	0,34	0,84	0,54	0,41	0,17	0,41	0,51	1	0,40	0,01	-0,40	0,66	0,04	0,46
Ti	0,28	-0,05	0,51	0,78	0,08	0,79	0,33	0,29	0,29	0,47	0,58	0,98	0,10	0,38	0,19	0,16	0,74	0,24	0,55	0,47	0,19	0,85	-0,01	0,21	1	0,73	-0,12	0,71	0,49	0,79
Tl	0,09	0,12	0,28	0,67	0,45	0,70	0,07	0,07	0,15	0,26	0,39	0,91	-0,14	0,12	0,22	0,20	0,62	0,02	0,53	0,28	0,26	0,67	-0,13	-0,02	0,86	1	0,18	0,35	0,63	0,52
U	0,08	0,60	0,13	0,07	0,57	0,00	-0,05	-0,04	0,09	0,00	0,12	0,11	-0,17	-0,06	0,21	0,43	0,24	-0,01	0,37	0,04	0,61	0,18	0,11	-0,17	0,03	0,30	1	0,01	0,16	-0,29
V	0,85	-0,07	0,48	0,69	-0,17	0,39	0,94	0,91	0,67	0,91	0,87	0,48	0,83	0,97	0,53	0,17	0,45	0,89	0,58	0,48	0,46	0,77	0,54	0,78	0,51	0,25	0,01	1	0,23	0,62
W	-0,09	-0,06	0,22	0,46	0,27	0,75	0,12	0,06	0,27	0,22	0,32	0,67	0,06	0,15	0,18	0,12	0,59	0,06	0,50	-0,03	0,05	0,55	-0,24	0,05	0,67	0,69	0,21	0,23	1	0,56
Zn	0,51	-0,06	0,35	0,58	0,22	0,78	0,58	0,46	0,47	0,75	0,80	0,79	0,41	0,57	0,43	0,16	0,71	0,45	0,80	0,56	0,20	0,84	0,25	0,56	0,84	0,71	0,07	0,65	0,62	1

- São verificados coeficientes de correlação intermédios para os pares Cr/Cu, Cr/K, Cr/Mn, Cr/Sc, Cr/Sr e Cr/Ti. A variável Cr e as variáveis Ga, La e Th correlacionam-se através valores elevados, enquanto que para as variáveis Fe, Mg, Ni e V os valores dos coeficientes de correlação com a variável Cr são muito elevados. Pela mesma razão dada anteriormente, o Cr, o V, o Ni e o Mn pertencem ao mesmo período da tabela periódica e este facto pode ser responsável pelas afinidades aqui encontradas;
- No que respeita à variável Cu, esta correlaciona-se através de um coeficiente intermédio com as variáveis Fe, La, Ni, P, Sc e V. Já com a variável Mg apresenta um coeficiente de correlação elevado;
- A variável Fe apresenta coeficientes de correlação intermédios com as variáveis K, Sc, Ti e Zn. Os pares Fe/Ga e Fe/Th caracterizam-se por apresentarem correlações elevadas, enquanto que correlações muito elevadas são registadas para os pares Fe/La, Fe/Mg, Fe/Ni e Fe/V. Uma vez que nas micas, nos feldspatos e nos minerais de argila o Ga pode substituir o Fe (Foregs Atlas, 2007 – W 31), esta será, provavelmente, a justificação para a associação Fe/Ga. A presença de micas também poderá explicar as associações Fe/Mg e Fe/Ni, enquanto que Fe e V correlacionam-se devido à provável presença de turmalina;
- A variável Ga apresenta coeficientes de correlação intermédios com as variáveis Sc, Th, Ti e Zn e elevados com as variáveis La, Mg, Ni e V;
- No caso da variável K, são verificadas correlações intermédias com as variáveis Mg e Na e elevadas com as variáveis Sc, Ti e Zn. O par K/Ti apresenta um coeficiente de correlação muito elevado, que poderá estar associado à presença de micas;
- Relativamente à variável La, foram calculados coeficientes de correlação intermédios para os pares La/Mn, La/Sc, La/Ti e La/Zn. As variáveis Ni e V correlacionam-se com o La através de coeficientes elevados, enquanto que La vs. Ti apresenta um coeficiente de correlação muito elevado. A biotite, que pode conter Ti, é conhecida como sendo capaz de adsorver pequenas quantidades de La

(Foregs Atlas, 2007 – W 32), podendo assim ser a justificação para o valor encontrado para o coeficiente de correlação;

- A variável Mg caracteriza-se por apresentar valores intermédios do coeficiente de correlação com as variáveis P, Th, Ti e Zn, elevados com a variável Sc e muito elevados com as variáveis Ni e V. A associação destes dois últimos elementos com o Mg pode ser justificada à custa da possível presença da clorite no caso do Ni (Foregs Atlas, 2007 – W 35) e da turmalina relativamente ao V (Foregs Atlas, 2007 – W 40);
- O Mn é uma variável que se correlaciona com a variável Sr através de coeficientes de correlação elevados;
- Para além das correlações já mencionadas, a variável Mo não apresenta correlações com qualquer outra variável;
- Para a variável Na são verificados valores do coeficiente de correlação intermédios com as variáveis Ti, W e Zn;
- No caso dos pares Ni/Sc, Ni/Sr e Ni/Ti existem coeficientes de correlação intermédios, enquanto que Ni/Th e Ni/V apresentam valores elevados e muito elevados, respectivamente;
- O P é uma variável que só apresenta coeficientes de correlação intermédios, neste caso com as variáveis Sc, Sr e V;
- Relativamente à variável Pb, somente o par Pb/Sr apresenta correlações significativas, neste caso de 0,50 (intermédias);
- Os pares Sb/Sr e Sb/U caracterizam-se por se correlacionarem através de valores intermédios no caso do primeiro e elevados no segundo;
- A variável Sc apresenta valores intermédios de coeficiente de correlação com as variáveis Ti e W, elevados com as variáveis V e Zn e muito elevados somente com a variável Ti. Novamente, a capacidade que os minerais de argila têm de adsorver Sc

pode ser o factor responsável pela correlação do par Sc/Ti (Foregs Atlas, 2007 – W 33);

- Para além das correlações já mencionadas, não existe qualquer tipo de correlação entre a variável Sr e as restantes;
- No caso da variável Th, somente com a variável V é que existe uma correlação acima dos 0,50, mas com valores intermédios;
- A variável Ti apresenta coeficientes de correlação elevados com as variáveis Tl, V e Zn;
- Para além das correlações já mencionadas, o U é outra variável que não apresenta qualquer tipo de correlação com as restantes;
- O par V vs. Zn apresenta valores intermédios de coeficiente de correlação;
- O par W/Zn caracteriza-se também por se correlacionar mediamente.

Nas amostras dos granitos de Baião, tal como nas amostras de Vila Flor, existem associações de elementos que foram consideradas como representativas por apresentarem um coeficiente de correlação superior a 0,5. No entanto, verifica-se que em alguns casos esse valor é afectado pela presença de *outliers*, que forçam o coeficiente de correlação a apresentar um valor mais elevado. São os casos das associações Al/Th, Ca/Tl, Co/P, Mg/P ou Na/Zn. Por outro lado, esses mesmos valores anómalos são responsáveis por baixar o valor do coeficiente de correlação entre outras variáveis, como acontece no caso do par Fe/Ti.

Seguidamente resumem-se as associações com os coeficientes de correlação mais elevados apresentando-se possíveis justificações.

- Al/Mg, Al/Co, Al/Cr, Al/Fe, Al/Ga, Al/La, Al/Ni e Al/V – Presença de micas (Mg) e de turmalina (restantes);
- Co/Cr, Co/Fe, Co/La, Co/Mg, Co/Ni e Co/V – Pertencem ao mesmo período do quadro periódico (Cr, Fe, Ni e V);
- Cr/V, Cr/Ni e Cr/Mn – Pertencem ao mesmo período do quadro periódico;

- Fe/La, Fe/Mg, Fe/Ni e Fe/V – Presença de micas (Mg e Ni) e de turmalina (V);
- K/Ti – Presença de micas;
- La/Ti – A biotite (que pode conter Ti) tem a capacidade de adsorver La;
- Mg/Ni e Mg/V – Presença de clorite (Ni) e de turmalina (V);
- Ni/V – Pertencem ao grupo dos elementos de transição, podendo haver afinidades;
- Sc/Ti – Presença de minerais de argila (que podem conter Ti) que têm a capacidade de adsorver Sc;

#### 4.2.2. Amostras de Água Subterrânea

Em Baião foi colhido um total de dez amostras de água subterrânea, cujos resultados relativos às análises químicas são apresentados no Anexo IV. A análise dos dados permite concluir que as variáveis Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cs, Cu, Er, Fe, Gd,  $\text{HCO}_3^-$ , K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni,  $\text{NO}_3^-$ , P, Pb, Rb, Sc, Si,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Sr, U, V, Y, Yb e Zn apresentam em mais do que 60% das amostras teores superiores ao limite de detecção do método de análise. No Quadro 4.16 apresentam-se os valores dos percentis que serviram de base para a cartografia pontual dos teores de As nas águas subterrâneas de Baião (Figura 4.8).

**Quadro 4.16 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de água subterrânea de Baião (n = 10 amostras).**

Elemento	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	P 95	P 97,5
As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,7	1,3	3,3	6,6	12,0	20,4	24,7

Da observação conjugada dos resultados apresentados no Anexo IV e da figura 4.8, verifica-se que somente a amostra B AG 10 ( $28,9 \mu\text{g.l}^{-1}$  de As) apresenta um teor em As que excede o valor estabelecido como valor máximo admissível para As em água para consumo humano ( $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Há ainda outra amostra (B AG 2 –  $10,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) cuja

concentração em As está na fronteira do limite imposto por lei. Em Baião a colheita das amostras de água subterrânea foi realizada em furos ou poços domésticos, e, tal como em Vila Flor, os residentes estavam alertados para os problemas de contaminação da água, embora muitos não soubessem qual o tipo de contaminação presente. Assim, o uso que davam à água extraída dos seus poços/furos reportava-se à rega das suas hortas. Algumas pessoas admitiram, no entanto, que utilizavam a água, por vezes, para tomar banho.

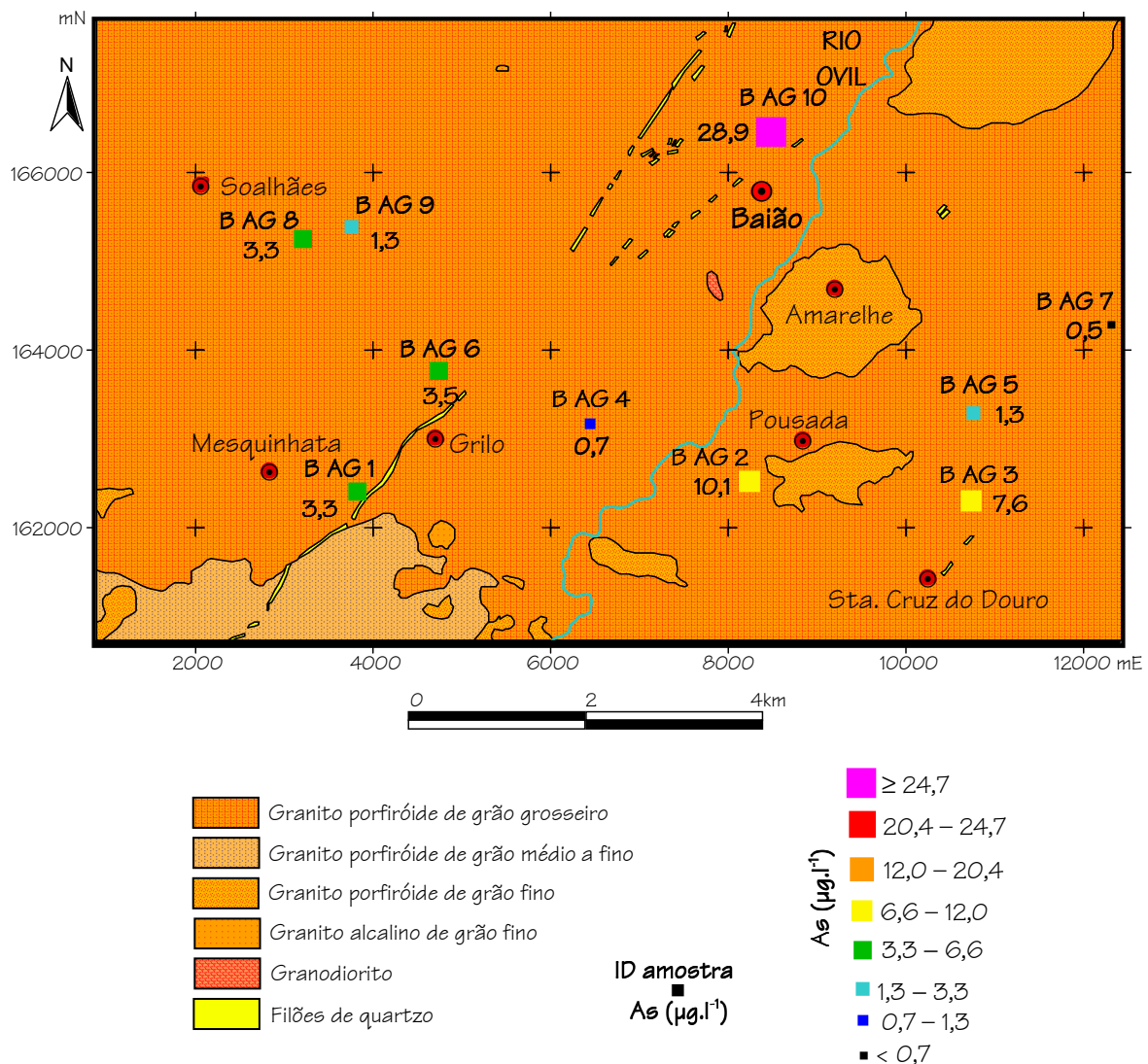


Figura 4.8 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de água subterrânea em Baião.

A distribuição teores de As nas águas subterrâneas parece ser aleatória. No entanto, devido à inexistência de pontos de amostragem em toda a zona Norte da carta

apresentada na figura 4.8, foi impossível confirmar se o teor em As apresentado pela amostra B AG 10 é o caso isolado ou se a área mencionada tem concentrações mais elevadas neste metalóide. Da comparação das figuras 4.7 e 4.8, verifica-se que há pontos de amostragem de rocha e de água subterrânea onde as concentrações em As são mais elevadas – por exemplo B 9/B AG 5 e B 18/B AG 10, podendo existir alguma correlação entre os teores de As mais elevados nas rochas e nas águas subterrâneas. Há também a referir casos onde os granitos apresentam teores em As elevados (no conjunto das amostras colhidas), mas em que os teores desse mesmo elemento nas águas subterrâneas são baixos (B 17/B AG 9).

O Quadro 4.17 apresenta os valores de pH, temperatura, condutividade, potencial redox referenciado, oxigénio dissolvido, teor total de sólidos dissolvidos (TDS) e o balanço iónico (calculado com base na equação 4.2) para as dez amostras de água subterrânea pertencentes a Baião.

**Quadro 4.17 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Baião.**

Amostra	pH	Temperatura (°C)	Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Potencial redox (mV)	O <sub>2</sub> dissolvido ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	TDS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Balanço iónico (%)
B AG 1	5,9	15,9	56	363	5,92	23	-1,6
B AG 2	5,8	17,1	164	368	3,55	124	3,5
B AG 3	6,0	15,1	223	361	5,18	161	2,4
B AG 4	5,5	15,5	170	365	2,91	114	1,4
B AG 5	5,6	16,9	67	356	6,69	40	3,3
B AG 6	5,6	15,4	835	362	5,63	481	3,2
B AG 7	4,7	14,1	152	376	6,46	99	-2,1
B AG 8	5,2	15,1	564	365	3,83	304	4,7
B AG 9	5,1	13,8	565	362	4,39	305	1,4
B AG 10	5,9	15,8	94	359	4,21	60	1,6

Da análise do Quadro 4.17 verifica-se que os valores de pH não apresentam grandes variações e que estas águas têm características ácidas, o que está de acordo com a natureza silicatada da formação geológica em estudo. Já os valores da condutividade, oxigénio dissolvido e TDS apresentam variações significativas entre as amostras.



Os valores obtidos a partir do cálculo do balanço iónico (entre -2,1 e 4,67) levam a considerar que os resultados das análises são aceitáveis, uma vez que Custodio & Llamas (1976) propõem erros, em módulo, entre 8 e 30% para amostras com condutividades entre 500 e 50  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

As águas subterrâneas em Baião caracterizam-se por estarem divididas em dois grupos, que se distinguem pelas diferenças observadas nos teores dos aniões. O primeiro grupo é constituído pelas amostras com características cloretadas sódicas ou calco-sódicas (Grupo I), enquanto que o segundo grupo engloba as amostras que apresentam uma fácies hidroquímica bicarbonata sódica ou calco-sódica (Grupo II) (Figura 4.9).

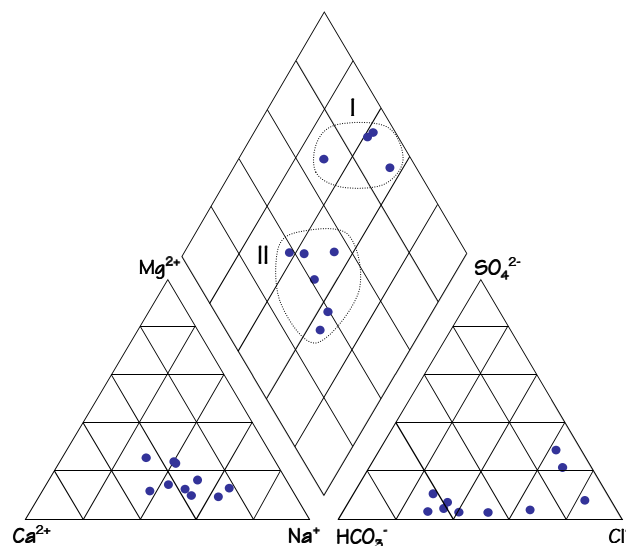


Figura 4.9 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Baião.

#### 4.2.2.1. Análise Estatística Univariada

No Quadro 4.18 estão apresentados os valores dos parâmetros estatísticos média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude correspondentes às 10 amostras de água subterrânea pertencentes a Baião para as 39 variáveis em estudo – teores de Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Cd, Ce, Cl⁻, Co, Cs, Cu, Er, Fe, Gd,  $\text{HCO}_3^-$ , K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni,  $\text{NO}_3^-$ , P, Pb, Rb, Sc, Si,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Sr, U, V, Y, Yb e Zn.

Quadro 4.18 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Baião (n = 10 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Al ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	172	19	2	4	68	1439	1437
As ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	6,0	3,3	0,3	1,3	6,7	29,0	28,7
B ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	15	9,5	3	5	15	46	43
Ba ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	15,0	3,0	0,8	1,1	20,7	64,0	63,2
Be ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	1,7	1,1	0,4	0,9	1,9	6,0	5,6

Quadro 4.18 (continuação) – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Baião.

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	35	27	18	22	41	75	57
Ca ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	19,5	13,7	2,2	7,6	31,5	61,8	59,7
Cd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,15	0,07	0,03	0,03	0,35	0,41	0,38
Ce ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,42	0,02	0,01	0,01	0,27	3,38	3,37
Cl⁻ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	28	18	5	10	45	75	70
Co ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,13	0,04	0,01	0,01	0,14	0,59	0,58
Cs ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,98	0,26	0,01	0,17	1,25	4,12	4,11
Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	35	17	2	4	67	109	107
Er ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,26	0,01	0,01	0,01	0,02	2,05	2,04
Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	12	8	5	5	14	29	24
Gd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,57	0,01	0,01	0,01	0,04	4,71	4,70
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	32	27	6	20	45	65	59
K ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	1,8	1,7	0,3	0,7	2,4	4,1	3,7
La ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,39	0,01	0,01	0,01	0,25	3,04	3,03
Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	16	8	1	4	24	52	51
Mg ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	6,1	3,0	0,8	1,4	11,5	21,5	20,7
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	35,7	4,1	0,3	0,4	18,0	267,6	267,3
Mo ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,10	0,10	0,05	0,05	0,10	0,20	0,15
Na ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	23,2	17,1	7,8	11,9	40,2	48,1	40,6
Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,88	0,05	0,01	0,05	0,16	6,86	6,85
Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,9	0,5	0,1	0,2	0,7	4,4	4,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	57	27	2	12	80	204	202
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	137	128	24	101	183	286	262
Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,45	0,30	0,05	0,05	1,00	1,20	1,15
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	6,2	4,0	0,8	1,7	8,6	17,3	16,5
Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1,5	2,0	1,0	1,0	2,0	2,0	1,0
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	10428	10416	6028	9417	11758	13374	7346
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	9	3	1	2	7	34	33
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	117	53	14	23	261	351	337
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	5,5	2,7	0,3	1,2	7,6	24,8	24,5
V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,36	0,40	0,10	0,20	0,50	0,70	0,60
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	3,98	0,09	0,01	0,03	0,28	32,95	32,94
Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,176	0,008	0,005	0,005	0,002	1,270	1,265
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	71	72	6	10	113	152	145

A observação dos dados apresentados no Quadro 4.18 permite afirmar que:

- Os elementos Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl<sup>-</sup>, Co, Cs, Cu, Er, Fe, Gd, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, P, Pb, Rb, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sr, U, Y e Yb apresentam diferenciais mais ou menos elevados entre a média e a mediana (média > mediana), o que pressupõe a presença de amostras com teores mais elevados;
- As restantes variáveis caracterizam-se por apresentar valores de média e mediana semelhantes, pressupondo uma distribuição aproximadamente simétrica;
- Praticamente todos os analíticos apresentam uma amplitude mais ou menos elevada, significando que a dispersão de dados é mais ou menos acentuada. As exceções verificam-se para o Sc e o V.

Os parâmetros estatísticos coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria estão apresentados no Quadro 4.19.

**Quadro 4.19 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Baião (n = 10 amostras).**

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al (µg.l <sup>-1</sup> )	260	44,7	64	3,12
As (µg.l <sup>-1</sup> )	143	8,6	5,3	2,47
B (µg.l <sup>-1</sup> )	102	15	10	1,50
Ba (µg.l <sup>-1</sup> )	141	21	20	1,68
Be (µg.l <sup>-1</sup> )	98	1,6	0,9	2,51
Br (µg.l <sup>-1</sup> )	54	19	19	1,43
Ca (mg.l <sup>-1</sup> )	94	183,8	23,9	1,52
Cd (µg.l <sup>-1</sup> )	109	0,16	0,33	0,90
Ce (µg.l <sup>-1</sup> )	252	1,0	0,3	3,08
Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	91	26	35	1,15
Co (µg.l <sup>-1</sup> )	152	0,20	0,13	1,86
Cs (µg.l <sup>-1</sup> )	142	1,4	1,1	1,74
Cu (µg.l <sup>-1</sup> )	108	38	63	0,98
Er (µg.l <sup>-1</sup> )	249	0,65	0,02	2,89
Fe (µg.l <sup>-1</sup> )	75	9	9	1,16
Gd (µg.l <sup>-1</sup> )	260	1,48	0,04	2,99
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	63	20	25	0,63
K (mg.l <sup>-1</sup> )	70	1,2	1,7	0,66

Quadro 4.19 (continuação) – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Baião (n = 10 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
La ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	240	0,9	0,2	3,00
Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	104	17	20	1,29
Mg ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	115	6,9	10,1	1,50
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	231	83	18	3,011
Mo ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	63	0,06	0,05	1,20
Na ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	64	14,8	28,3	0,85
Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	245	2,2	0,1	2,95
Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	142	1,3	0,5	2,55
$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	117	66	68	1,57
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	52	70	82	0,78
Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	101	0,4	1,0	0,83
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	96	6	7	1,06
Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	35	0,5	1,0	0,00
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	21	2173	2341	-0,71
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	136	12	5	1,72
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	114	133	238	1,08
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	134	7,4	6,4	2,32
V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	62	0,2	0,3	0,48
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	260	10,35	0,25	2,99
Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	231	0,406	0,015	2,68
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	78	56	103	0,14

A análise do Quadro 4.19 torna possível afirmar que:

- Do conjunto de variáveis, 63% apresenta valores do coeficiente de variação superiores a 100% (superiores a 200% no caso dos elementos Al, Ce, Er, Gd, La, Mn, Nd, Y e Yb), indicando uma dispersão dos dados muito forte. Das restantes variáveis, somente somente duas (Sc e Si) apresentam um coeficiente de variação inferior a 50%;
- Ordenando por ordem decrescente de variabilidade dos analíticos em torno da média, obtém-se a seguinte sequência: Y, Gd, Al > Ce > Er > Nd > La > Mn, Yb > Co

> As > Cs, Ni > Ba >  $\text{SO}_4^{2-}$  > U >  $\text{NO}_3^-$  > Mg > Sr > Cd > Cu > Li > B > Pb > Be > Rb  
> Ca >  $\text{Cl}^-$  > Zn > Fe > K > Na >  $\text{HCO}_3^-$ , Mo > V > Br > P > Sc > Si;

- Praticamente todas as variáveis se caracterizam por valores elevados de intervalo interquartil, indicando uma grande variabilidade dos dados em torno da média;
- Das 39 variáveis estudadas, 13 apresentam coeficientes de assimetria superiores a 2 (no caso do Al, do Ce, do La e do Mn são maiores ou iguais a 3), 16 por devolveram valores do coeficiente de assimetria entre 1 e 2 e 8 entre 0 e 1. Este facto permite concluir que existem *outliers* com elevados teores para essas variáveis. O Sc apresenta um coeficiente de assimetria nulo, enquanto que o Si se caracteriza por um valor negativo, que apesar de ser próximo de zero, demonstra uma tendência para a presença de baixos teores e consequentemente a presença de uma distribuição assimétrica negativa.

#### 4.2.2.2. Análise Estatística Bivariada

Os valores dos coeficientes de correlação de Pearson e Spearman são apresentados no Quadro 4.20. Os comentários que serão realizados focar-se-ão somente nos analíticos As, Fe,  $\text{HCO}_3^-$ , Mn,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  por se considerarem os mais importantes. Tal como aconteceu para Vila Flor, as correlações entre os analíticos atrás referidos e os parâmetros pH, potencial redox, condutividade (Cond), teor total de sólidos dissolvidos (TDS) e oxigénio dissolvido não são apresentadas no Quadro 4.20, mas serão discutidas sempre que se achar necessário. Perante os dados apresentados no Quadro 4.20, é possível afirmar que:

- A variável As apresenta um coeficiente de correlação intermédio com as variáveis Fe (negativo) e com os bicarbonatos;
- As variáveis Fe e bicarbonatos correlacionam-se negativamente através de um coeficiente intermédio, mas o par Fe/Mn apresenta um valor elevado para o coeficiente de correlação. Com a variável nitratos, o Fe correlaciona-se através de um valor intermédio. Este metal apresenta ainda um coeficiente de correlação intermédio (0,58) com a variável potencial redox;

Quadro 4.20 – Coeficientes de correlação de Pearson (azul) e Spearman (vermelho) para as amostras de água subterrânea de Baião (n = 10 amostras).

	Al	As	B	Ba	Be	Br	Ca	Cd	Ce	Cl <sup>-</sup>	Co	Cs	Cu	Er	Fe	Gd	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nd	Ni	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	Pb	Rb	Sc	Si	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sr	U	V	Y	Yb	Zn
Al	1	-0,42	0,65	0,85	0,76	0,44	0,66	0,45	0,92	0,67	0,72	0,41	-0,71	0,87	0,69	0,86	-0,21	0,87	0,90	-0,07	0,55	0,95	-0,43	0,70	0,74	-0,15	0,89	-0,68	-0,41	0,73	0,45	-0,03	0,52	0,68	-0,12	0,25	0,91	0,87	-0,49
As	-0,26	1	-0,26	-0,51	-0,51	0,36	0,14	0,07	-0,32	-0,04	-0,25	0,57	0,77	-0,66	-0,52	-0,38	0,60	-0,31	-0,36	0,67	0,16	-0,47	0,61	-0,04	-0,42	0,55	-0,07	0,20	0,82	-0,25	0,39	0,40	0,33	0,12	0,73	-0,60	-0,53	-0,66	0,84
B	0,05	-0,29	1	0,70	0,30	0,64	0,69	0,42	0,57	0,83	0,10	0,35	-0,40	0,61	0,24	0,74	0,14	0,86	0,63	0,03	0,70	0,48	-0,19	0,81	0,71	-0,26	0,73	-0,81	-0,01	0,43	0,42	0,08	0,41	0,74	-0,20	0,35	0,68	0,61	-0,48
Ba	0,85	-0,41	0,25	1	0,58	0,38	0,56	0,56	0,69	0,71	0,44	0,22	-0,68	0,93	0,77	0,84	-0,33	0,88	0,70	-0,22	0,54	0,83	-0,56	0,70	0,83	-0,25	0,73	-0,79	-0,48	0,73	0,24	-0,20	0,43	0,58	-0,41	0,50	0,92	0,93	-0,70
Be	0,14	-0,32	0,03	0,36	1	0,22	0,43	0,38	0,83	0,43	0,84	0,26	-0,66	0,76	0,62	0,73	-0,49	0,55	0,83	-0,04	0,31	0,83	-0,47	0,45	0,59	0,15	0,65	-0,20	-0,40	0,64	0,31	0,18	0,43	0,41	0,07	0,12	0,72	0,76	-0,39
Br	-0,23	-0,14	0,91	0,00	0,22	1	0,91	0,58	0,41	0,85	0,13	0,81	-0,02	0,25	0,22	0,42	0,43	0,58	0,41	0,60	0,94	0,35	0,10	0,85	0,33	0,18	0,78	-0,40	0,33	0,43	0,84	0,52	0,91	0,92	0,40	0,04	0,36	0,25	0,04
Ca	-0,14	-0,18	0,82	0,01	0,37	0,95	1	0,43	0,58	0,95	0,36	0,81	-0,15	0,47	0,40	0,58	0,37	0,73	0,57	0,56	0,98	0,54	-0,17	0,96	0,46	0,20	0,90	-0,45	0,17	0,65	0,87	0,56	0,87	0,99	0,35	-0,03	0,62	0,47	-0,08
Cd	-0,03	0,34	0,30	0,30	0,47	0,41	0,32	1	0,45	0,51	0,21	0,39	-0,30	0,55	0,42	0,57	-0,32	0,58	0,46	0,01	0,47	0,54	-0,11	0,47	0,66	0,17	0,58	-0,51	0,01	0,50	0,26	-0,16	0,65	0,46	0,07	0,35	0,42	0,55	-0,25
Ce	1,00	-0,27	0,09	0,85	0,14	-0,19	-0,11	-0,02	1	0,56	0,80	0,45	-0,63	0,74	0,52	0,89	-0,29	0,74	0,99	-0,04	0,43	0,88	-0,28	0,58	0,69	0,00	0,84	-0,61	-0,27	0,55	0,49	0,09	0,52	0,60	0,04	0,08	0,80	0,74	-0,30
Cl <sup>-</sup>	-0,12	-0,27	0,71	0,12	0,63	0,87	0,93	0,46	-0,09	1	0,28	0,67	-0,26	0,61	0,42	0,68	0,26	0,85	0,57	0,42	0,96	0,56	-0,26	1,00	0,62	0,10	0,88	-0,58	0,11	0,71	0,70	0,41	0,76	0,94	0,15	0,16	0,70	0,61	-0,30
Co	0,82	-0,28	-0,10	0,73	0,62	-0,16	0,04	0,12	0,82	0,17	1	0,44	-0,55	0,55	0,43	0,56	-0,25	0,46	0,76	0,16	0,19	0,79	-0,17	0,31	0,36	0,21	0,59	-0,17	-0,25	0,58	0,29	0,16	0,38	0,31	0,23	-0,10	0,54	0,55	-0,18
Cs	-0,16	-0,08	0,50	-0,18	0,48	0,73	0,89	0,14	-0,14	0,85	0,17	1	0,13	0,10	0,03	0,35	0,52	0,47	0,42	0,82	0,76	0,33	0,28	0,68	0,18	0,49	0,71	-0,26	0,52	0,45	0,80	0,62	0,84	0,76	0,68	-0,36	0,24	0,10	0,32
Cu	-0,34	0,47	-0,39	-0,57	-0,39	-0,31	-0,31	-0,22	-0,35	-0,41	-0,41	-0,18	1	-0,76	-0,65	-0,54	0,49	-0,54	-0,65	0,43	-0,10	-0,81	0,29	-0,26	-0,46	0,59	-0,42	0,43	0,79	-0,39	0,10	0,37	-0,12	-0,19	0,58	-0,74	-0,60	-0,76	0,85
Er	0,99	-0,28	0,11	0,90	0,13	-0,19	-0,15	0,05	0,99	-0,12	0,77	-0,24	-0,37	1	0,79	0,84	-0,51	0,84	0,75	-0,32	0,42	0,89	-0,68	0,60	0,88	-0,17	0,71	-0,63	-0,56	0,78	0,15	-0,23	0,34	0,48	-0,35	0,47	0,94	1,00	-0,73
Fe	0,15	-0,35	0,28	0,62	0,63	0,29	0,25	0,63	0,16	0,43	0,34	0,02	-0,55	0,26	1	0,53	-0,51	0,48	0,49	-0,30	0,36	0,77	-0,71	0,44	0,50	-0,23	0,53	-0,34	-0,74	0,61	0,26	-0,14	0,44	0,42	-0,36	0,47	0,75	0,79	-0,56
Gd	0,99	-0,27	0,09	0,89	0,12	-0,21	-0,15	0,03	0,99	-0,13	0,79	-0,22	-0,36	1,00	0,22	1	-0,37	0,84	0,92	-0,16	0,49	0,78	-0,46	0,67	0,91	0,02	0,80	-0,78	-0,21	0,60	0,41	0,02	0,46	0,60	-0,12	0,18	0,90	0,84	-0,42
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,46	0,19	0,25	-0,89	-0,33	0,39	0,46	-0,40	-0,45	0,25	-0,42	0,54	0,26	-0,54	-0,54	-0,52	1	-0,02	-0,30	0,77	0,42	-0,37	0,55	0,27	0,43	0,11	0,08	0,10	0,64	-0,09	0,38	0,50	0,20	0,35	0,47	-0,35	-0,34	-0,51	0,41
K	0,49	-0,34	0,79	0,57	0,32	0,68	0,74	0,24	0,52	0,72	0,46	0,58	-0,54	0,49	0,31	0,48	0,12	1	0,75	0,07	0,71	0,78	-0,35	0,84	0,85	-0,07	0,88	-0,79	-0,12	0,79	0,38	-0,03	0,52	0,75	-0,09	0,30	0,86	0,84	-0,54
La	1,00	-0,28	0,12	0,88	0,15	-0,16	-0,09	0,02	1,00	-0,07	0,80	-0,15	-0,37	0,99	0,20	1,00	-0,48	0,53	1	-0,07	0,43	0,85	-0,27	0,59	0,72	-0,04	0,81	-0,64	-0,27	0,52	0,46	0,09	0,49	0,59	-0,02	0,14	0,80	0,75	-0,35
Li	-0,29	0,02	0,42	-0,37	0,31	0,67	0,83	0,00	-0,28	0,73	0,02	0,96	-0,02	-0,38	-0,15	-0,36	0,74	0,45	-0,29	1	0,58	-0,12	0,45	0,43	-0,28	0,56	0,30	0,24	0,70	0,21	0,59	0,78	0,57	0,48	0,79	-0,48	-0,19	-0,32	0,48
Mg	-0,17	-0,23	0,82	0,03	0,44	0,95	0,98	0,39	-0,14	0,97	0,02	0,86	-0,34	-0,17	0,32	-0,18	0,36	0,73	-0,12	0,77	1	0,44	-0,14	0,96	0,43	0,16	0,83	-0,43	0,21	0,62	0,80	0,53	0,85	0,96	0,30	0,07	0,54	0,42	-0,13
Mn	1,00	-0,28	0,10	0,88	0,18	-0,18	-0,10	0,03	1,00	-0,07	0,83	-0,15	-0,38	0,99	0,22	1,00	-0,49	0,52	1,00	-0,29	-0,13	1	-0,42	0,58	0,69	-0,14	0,81	-0,55	-0,52	0,76	0,31	-0,13	0,52	0,55	-0,14	0,36	0,84	0,89	-0,56
Mo	-0,30	0,62	-0,24	-0,53	-0,41	-0,15	-0,22	0,00	-0,30	-0,32	-0,36	-0,09	0,10	-0,33	-0,58	-0,32	0,23	-0,40	-0,32	0,01	-0,25	-0,33	1	-0,28	-0,58	-0,01	-0,28	0,18	0,53	-0,54	-0,04	0,14	0,00	-0,17	0,31	-0,12	0,71	-0,68	0,39
Na	-0,12	-0,29	0,78	0,18	0,57	0,91	0,93	0,51	-0,09	0,98	0,12	0,77	-0,46	-0,09	0,53	-0,10	0,21	0,73	-0,06	0,66	0,96	-0,06	-0,34	1	0,60	0,10	0,89	-0,56	0,09	0,71	0,73	0,44	0,77	0,95	0,16	0,13	0,72	0,60	-0,28
Nd	0,99	-0,28	0,10	0,89	0,13	-0,19	-0,14	0,04	0,99	-0,11	0,78	-0,22	-0,37	1,00	0,24	1,00	-0,52	0,50	1,00	-0,36	-0,16	1,00	-0,32	-0,09	1	0,05	0,69	-0,75	-0,19	0,68	0,18	-0,22	0,32	0,48	-0,18	0,25	0,86	0,88	-0,49
Ni	-0,16	-0,06	-0,22	-0,05	0,86	0,06	0,23	0,36	-0,17	0,47	0,36	0,45	0,10	-0,21	0,33	-0,20	-0,16	-0,01	-0,18	0,36	0,30	-0,15	-0,30	0,36	-0,20	1	0,12	0,32	0,67	0,26	0,32	0,51	0,30	0,10	0,85	-0,77	-0,08	-0,17	0,65
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,03	-0,27	0,93	0,23	0,31	0,95	0,95	0,38	0,07	0,88	0,09	0,74	-0,43	0,07	0,35	0,05	0,25	0,83	0,10	0,62	0,95	0,09	-0,29	0,91	0,07	0,07	1	-0,62	-0,03	0,76	0,73	0,27	0,79	0,92	0,22	0,06	0,80	0,71	-0,24
P	-0,59	0,02	-0,50	-0,67	-0,14	-0,35	-0,35	-0,35	-0,61	-0,35	-0,48	-0,15	0,59	-0,62	-0,34	-0,61	0,02	-0,76	-0,62	-0,09	-0,30	-0,62	0,11	-0,41	-0,62	0,25	-0,44	1	0,15	-0,36	-0,24	0,28	-0,30	-0,52	0,37	-0,36	-0,69	-0,63	0,43
Pb	-0,32	0,56	0,28	-0,54	-0,26	0,41	0,44	0,04	-0,30	0,28	-0,33	0,50	0,48	-0,38	-0,57	-0,36	0,75	0,18	-0,32	0,64	0,37	-0,34	0,37	0,21	-0,36	0,00	0,28	-0,07	1	-0,15	0,28	0,49	0,17	0,13	0,76	-0,67	-0,42	-0,56	0,72
Rb	0,19	-0,32	0,47	0,35	0,78	0,59	0,74	0,38	0,21	0,88	0,51	0,77	-0,50	0,15	0,45	0,15	0,02	0,76	0,21	0,59	0,79	0,22	-0,44	0,81	0,16	0,58	0,71	-0,39	0,07	1	0,31	0,05	0,52	0,60	0,15	0,09	0,77	0,78	-0,39
Sc	-0,28	-0,11	0,50	-0,10	0,34	0,70	0,75	0,25	-0,27	0,67	-0,02	0,64	-0,08	-0,25	0,37	-0,27	0,47	0,36	-0,25	0,69	0,68	-0,24	-0,26	0,72	-0,26	0,27	0,61	-0,21	0,29	0,38	1	0,73	0,85	0,87	0,52	-0,32	0,38	0,15	0,31
Si	-0,70	-0,10	0,09	-0,59	0,32	0,40	0,48	-0,04	-0,70	0,49	-0,31	0,56	0,15	-0,72	0,03	-0,72	0,58	-0,11	-0,70	0,68	0,46	-0,69	-0,01	0,46	-0,72	0,48	0,22	0,32	0,31	0,21	0,73	1	0,52	0,49	0,65	-0,50	-0,03	-0,23	0,45
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,14	-0,20	0,32	0,29	0,79	0,51	0,50	0,75	-0,13	0,68	0,22	0,36	-0,37	-0,06	0,86	-0,09	-0,30	0,28	-0,09	0,22	0,57	-0,07	-0,38	0,73	-0,08	0,62	0,48	-0,19	-0,22	0,58	0,60	0,40	1	0,86	0,44	0,00	0,42	0,34	0,06
Sr	-0,16	-0,27	0,82	0,15	0,50	0,94	0,93	0																															

- A variável bicarbonatos não se correlaciona com mais nenhuma outra para além das correlações já referidas;
- No caso da variável Mn, existe uma correlação com valores elevados para o par  $\text{Mn}/\text{NO}_3^-$  e com valores intermédios para o par  $\text{Mn}/\text{SO}_4^{2-}$ . Esta variável caracteriza-se também por estar correlacionada com as variáveis condutividade (0,54), potencial redox (0,52) e teor total de sólidos dissolvidos (0,55);
- A variável nitratos apresenta um coeficiente de correlação elevado com a variável sulfatos, mas com as variáveis condutividade (0,89) e teor total de sólidos dissolvidos (0,92) esta variável correlaciona-se através de valores elevados;
- A variável sulfatos correlaciona-se, tal como o Mn, com as variáveis condutividade e teor total de sólidos dissolvidos. O par  $\text{Mn}/\text{Cond}$  apresenta um coeficiente de correlação de 0,81, enquanto que o par  $\text{Mn}/\text{TDS}$  um valor de 0,86.

#### 4.2.2.3. Especificação do As

A especificação do As nas águas subterrâneas em Baião foi semelhante à efectuada em Vila Flor. Recorreu-se novamente ao programa informático *PHREEQC*® e a base de dados utilizada para a introdução dos dados foi idêntica à utilizada para o caso de Vila Flor. Contudo, nas amostras de água pertencentes a Baião foi realizada medição do potencial redox.

Nos Quadros 4.21 e 4.22 apresentam-se os valores da concentração molal para as diferentes espécies de  $\text{As}^{3+}$  e  $\text{As}^{5+}$  calculadas pelo programa informático utilizado nas 10 amostras de água subterrânea pertencentes a Baião.

Os dados apresentados nos Quadros 4.21 e 4.22 permitem constatar que:

- Em todas as amostras o As existente encontra-se fundamentalmente no estado de oxidação 5+. Observando os valores de pH, potencial redox e oxigénio dissolvido, verifica-se que este resultado seria o mais esperado já que em meios aquosos ácidos e oxidantes o estado de oxidação que prevalece é o  $\text{As}^{5+}$  (Smedley & Kinniburgh, 2002; Sracek *et al.*, 2004);

Quadro 4.21 – Especiação e abundância de arsénio nas amostras de água subterrânea B AG 1 a B AG 5 da zona de estudo de Baião.

Espécie	Estado de oxidação	Molalidade (molal)				
		B AG 1	B AG 2	B AG 3	B AG 4	B AG 5
$\text{H}_3\text{AsO}_3$	Arsenito $\text{As}^{3+}$	$4,7 \times 10^{-16}$	$1,8 \times 10^{-15}$	$5,5 \times 10^{-16}$	$7,0 \times 10^{-16}$	$1,3 \times 10^{-15}$
$\text{H}_2\text{AsO}_3^-$		$1,8 \times 10^{-19}$	$5,5 \times 10^{-19}$	$2,7 \times 10^{-19}$	$1,3 \times 10^{-19}$	$3,1 \times 10^{-19}$
$\text{H}_4\text{AsO}_3^+$		$3,1 \times 10^{-22}$	$1,7 \times 10^{-21}$	$2,9 \times 10^{-22}$	$1,1 \times 10^{-21}$	$1,5 \times 10^{-21}$
$\text{HAsO}_3^{2-}$		$2,0 \times 10^{-28}$	$5,1 \times 10^{-28}$	$4,1 \times 10^{-28}$	$6,6 \times 10^{-29}$	$2,1 \times 10^{-28}$
$\text{AsO}_3^{3-}$		$2,5 \times 10^{-38}$	$5,9 \times 10^{-33}$	$7,4 \times 10^{-38}$	$4,1 \times 10^{-39}$	$1,6 \times 10^{-38}$
Total		$4,7 \times 10^{-16}$	$1,8 \times 10^{-15}$	$5,5 \times 10^{-16}$	$7,0 \times 10^{-16}$	$1,3 \times 10^{-15}$
$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	Arsenato $\text{As}^{5+}$	$4,2 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$9,4 \times 10^{-8}$	$9,1 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^{-8}$
$\text{HAsO}_4^{2-}$		$2,3 \times 10^{-9}$	$5,7 \times 10^{-9}$	$7,2 \times 10^{-9}$	$2,4 \times 10^{-10}$	$5,4 \times 10^{-10}$
$\text{H}_3\text{AsO}_4$		$9,8 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$4,5 \times 10^{-12}$	$6,8 \times 10^{-12}$
$\text{AsO}_4^{3-}$		$3,5 \times 10^{-15}$	$7,5 \times 10^{-15}$	$1,6 \times 10^{-14}$	$1,9 \times 10^{-16}$	$5,2 \times 10^{-16}$
Total		$4,1 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$9,3 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^{-8}$

Quadro 4.22 – Especiação e abundância de arsénio nas amostras de água subterrânea B AG 6 a B AG 10 da zona de estudo de Baião.

Espécie	Estado de oxidação	Molalidade (molal)				
		B AG 6	B AG 7	B AG 8	B AG 9	B AG 10
$\text{H}_3\text{AsO}_3$	Arsenito $\text{As}^{3+}$	$4,7 \times 10^{-15}$	nd	$4,2 \times 10^{-14}$	$5,3 \times 10^{-14}$	$3,6 \times 10^{-15}$
$\text{H}_2\text{AsO}_3^-$		$9,2 \times 10^{-19}$	nd	$3,3 \times 10^{-18}$	$3,4 \times 10^{-18}$	$1,5 \times 10^{-18}$
$\text{H}_4\text{AsO}_3^+$		$7,0 \times 10^{-21}$	nd	$1,5 \times 10^{-19}$	$2,2 \times 10^{-19}$	$2,3 \times 10^{-21}$
$\text{HAsO}_3^{2-}$		$5,8 \times 10^{-28}$	nd	$8,2 \times 10^{-28}$	$6,7 \times 10^{-28}$	$1,7 \times 10^{-27}$
$\text{AsO}_3^{3-}$		$4,9 \times 10^{-38}$	nd	$2,6 \times 10^{-38}$	$1,7 \times 10^{-38}$	$2,4 \times 10^{-37}$
Total		$4,7 \times 10^{-15}$	nd	$4,2 \times 10^{-14}$	$5,3 \times 10^{-14}$	$3,6 \times 10^{-15}$
$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	Arsenato $\text{As}^{5+}$	$4,5 \times 10^{-8}$	nd	$4,3 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-7}$
$\text{HAsO}_4^{2-}$		$1,5 \times 10^{-9}$	nd	$5,6 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-8}$
$\text{H}_3\text{AsO}_4$		$2,0 \times 10^{-11}$	nd	$4,8 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-11}$	$8,0 \times 10^{-11}$
$\text{AsO}_4^{3-}$		$1,5 \times 10^{-15}$	nd	$2,2 \times 10^{-16}$	$5,9 \times 10^{-17}$	$3,7 \times 10^{-14}$
Total		$4,7 \times 10^{-8}$	nd	$4,4 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-7}$

nd – Não determinado por ausência de As em solução.

- No que respeita às espécies presentes, a mais comum é a  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Este facto não é estranho, pois em meios aquosos com características de pH e potencial redox como as de Baião a espécie mencionada é a mais comum (Smedley & Kinniburgh, 2002; Sracek *et al.*, 2004).

Os índices de saturação referentes às possíveis fases sólidas em solução calculados através da utilização do *PHREEQC*® estão indicados nos Quadros 4.23 e 4.24.



Quadro 4.23 – Índices de saturação das possíveis fases sólidas presentes em solução nas amostras de água subterrânea B AG 1 a B AG 5 da zona de estudo de Baião.

	Índices de Saturação				
	B AG 1	B AG 2	B AG 3	B AG 4	B AG 5
$\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-7,11	-5,58	-6,26	-7,45	-7,36
Arsenolite	-29,12	-28,98	-28,96	-28,75	-28,24
$\text{As}_2\text{O}_5$	-30,42	-29,19	-29,98	-31,10	-30,71
As nativo	-38,70	-38,12	-38,91	-37,78	-37,31
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	-3,65	-2,93	-1,64	-2,43	-5,03
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-23,16	-20,17	-19,43	-24,06	-24,00
Claudetite	-29,17	-28,02	-29,01	-28,80	-28,29
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-11,69	-12,60	-11,58	-18,38	-17,77
$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-25,38	-20,95	-24,12	-26,31	-25,36
$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-26,50	-27,59	-27,67	-	-31,06
$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	-20,44	-20,75	-18,86	-	-24,07
Escorodite	-	-7,73	-	-9,23	-
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	-18,76	-18,38	-18,20	-25,66	-22,37

Quadro 4.24 – Índices de saturação das possíveis fases sólidas presentes em solução nas amostras de água subterrânea B AG 6 a B AG 10 da zona de estudo de Baião.

	Índices de Saturação				
	B AG 6	B AG 7	B AG 8	B AG 9	B AG 10
$\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-5,86	-	-6,56	-6,63	-6,00
Arsenolite	-27,11	-	-25,20	-24,96	-27,35
$\text{As}_2\text{O}_5$	-29,79	-	-29,06	-29,76	-28,60
As nativo	-36,71	-	-34,89	-34,19	-37,87
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	-3,14	-	-2,60	-2,88	-1,14
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-20,45	-	-22,72	-23,92	-19,65
Claudetite	-27,15	-	-25,25	-25,01	-27,40
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-15,77	-	-17,38	-20,50	-10,52
$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-21,79	-	-23,19	-23,13	-23,14
$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-29,38	-	-28,34	-20,84	-26,02
$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	-21,00	-	-23,91	-	-17,51
Escorodite	-	-	-9,12	-9,72	-
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	-21,07	-	-23,16	-26,42	-17,34

Nota: o hífen significa que a fase mineral não se encontra em solução.

Todas as amostras apresentam índices de saturação negativos. A fase mineral que se encontra mais próxima de atingir as condições de equilíbrio com a solução é a  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ , já que é aquela com valores do índice de saturação mais próximos de zero.

Os dados disponibilizados permitem ainda afirmar que as amostras B AG 1, B AG 3, B AG 5, B AG 6 e B AG 10 não apresentam *escorodite* em solução devido à ausência de Fe nas amostras em questão. Na amostra B AG 4 não existe em solução  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  nem  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ , justificado pelo facto desta amostra não apresentar teores em Ni nem em Pb. A ausência do  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$  também é notada na amostra B AG 9. Relativamente à amostra B AG 7, não foram calculadas fases minerais em solução uma vez que esta amostra não apresenta teores em As.

### 4.2.3. Amostras de Água da Chuva

No Anexo V são apresentados os resultados das amostras de água da chuva pertencentes a Baião, e tal como aconteceu para Vila Flor não serão feitos comentários nem será realizada uma análise estatística uma vez que os resultados são considerados normais. O valor de pH obtido foi de 6,9.

### Síntese Interpretativa

A conjugação de todos os resultados referentes aos meios amostrais colhidos em Baião permite concluir que os teores em As nas rochas não são muito elevados, embora superem os valores propostos por alguns autores. No que respeita aos filões de quartzo, embora no capítulo referente ao enquadramento geológico se mencione que estas estruturas podem ter mineralizações em sulfuretos (pirite, arsenopirite e calcopirite), nas amostras colhidas para este estudo não foi visualizado qualquer mineral daquele grupo, tendo os resultados confirmado essa observação.

No que respeita às amostras de água subterrânea, somente uma (B AG 10) apresentou teores em As superiores aos  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  definidos como sendo a concentração máxima admitida para águas de consumo humano. Outra amostra (B AG 2) atinge aquele limite máximo, enquanto que a amostra B AG 3 apresenta um teor já próximo dos  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Todas as restantes amostras caracterizam-se por apresentar concentrações em As abaixo dos  $4 \mu\text{g.l}^{-1}$ . A fácies hidroquímica reflecte bem a natureza litológica existente na

zona agora em estudo, uma vez que as amostras de água subterrânea apresentam fácies cloretada calco-sódica ou sódico-cálcica e bicarbonata sódica ou calco-sódica. Em termos de abundância, o ião arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ) é sempre mais abundante que o ião arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) e a espécie mais frequente é a  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Os índices de saturação apresentam valores negativos para todas as amostras e todas as espécies minerais em solução, concluindo-se que o equilíbrio entre as fases sólidas e a solução não foi atingido. Deste modo, se as condições físico-químicas prevalecerem, continuará a haver dissolução dos minerais até ser atingido o equilíbrio entre as fases sólidas e a solução – índices de saturação de zero. Consequentemente, os teores dos elementos envolvidos nas fases minerais (As incluído) poderão continuar a aumentar nas águas subterrâneas.

### 4.3. Cacia

#### 4.3.1. Amostras de Sedimento

No Anexo III apresentam-se os resultados das análises multi-elementares para os sedimentos de Cacia, bem como os respectivos duplicados. Os elementos Ag, S e Se encontram-se abaixo do limite de detecção do método de análise em 60% ou mais do número total de amostras, pelo que não serão considerados para discussão.

Como já foi mencionado anteriormente, em Cacia a colheita das amostras de sedimento foi realizada com um trado, o que tornou possível colher em profundidade no mesmo ponto de amostragem. Nas figuras 4.10 a 4.12 podem observar-se os gráficos profundidade vs. teor As para os 19 pontos de amostragem.

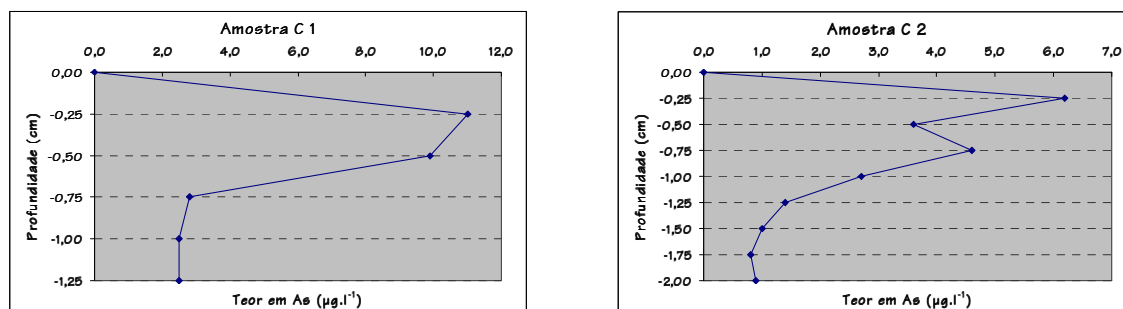


Figura 4.10 – Diagramas profundidade vs. teor em As para as amostras de sedimento C 1 e C 2.

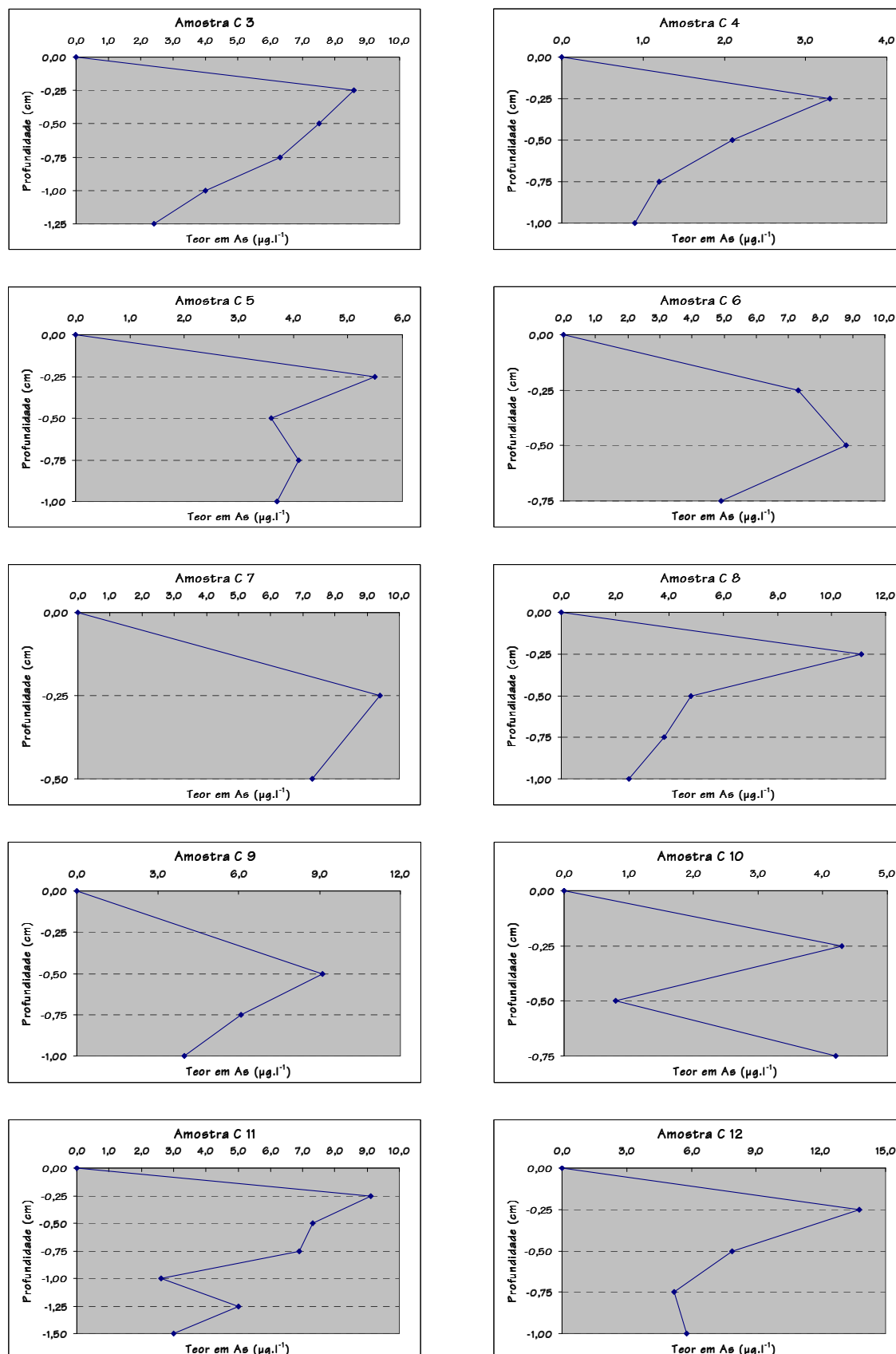


Figura 4.11 – Diagramas profundidade vs. teor em As para as amostras de sedimento C 3 a C 12.

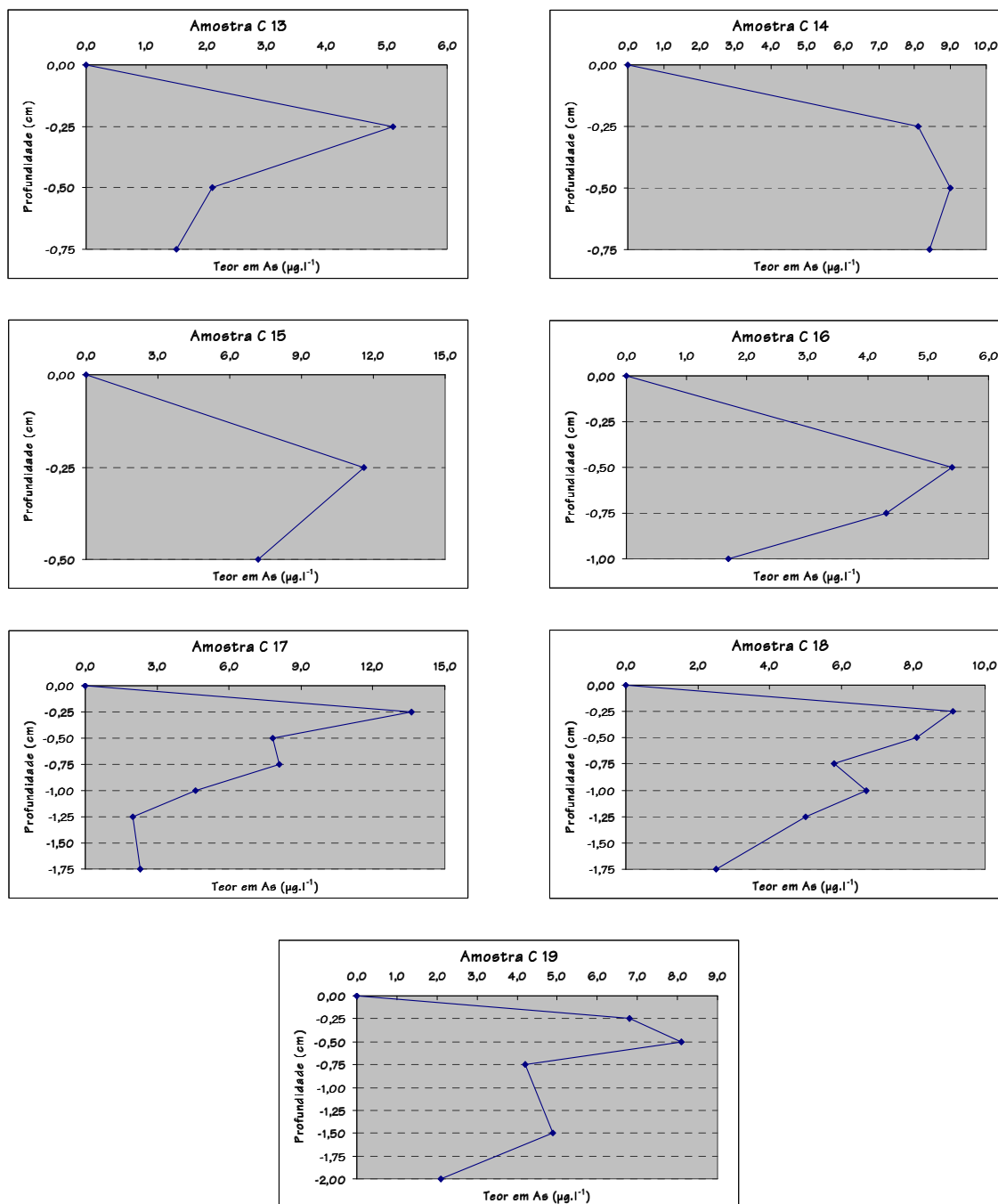


Figura 4.12 – Diagramas profundidade vs. teor em As para as amostras de sedimento C 13 a C 19.

Da observação das figuras 4.10 a 4.12 conclui-se que para a maioria das amostras as maiores concentrações em As encontram-se nos primeiros 25 cm de profundidade. Foi esta a razão pela qual a cartografia dos teores de As e todo o cálculo estatístico foram realizados com base nas concentrações do elemento em questão àquela profundidade.

Deste modo, a partir deste ponto as amostras referentes a esta zona de estudo serão designadas por solos e não sedimentos.

Na figura 4.13 observa-se a cartografia pontual dos teores em As baseada nos percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 calculados para as amostras correspondentes aos primeiros 25 cm. (Quadro 4.25).

Quadro 4.25 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 para variável As para as amostras de solo em Cacia (n = 19 amostras).

Elemento	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	P 95	P 97,5
As ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	4,9	5,9	8,6	10,2	12,0	14,4	17,0

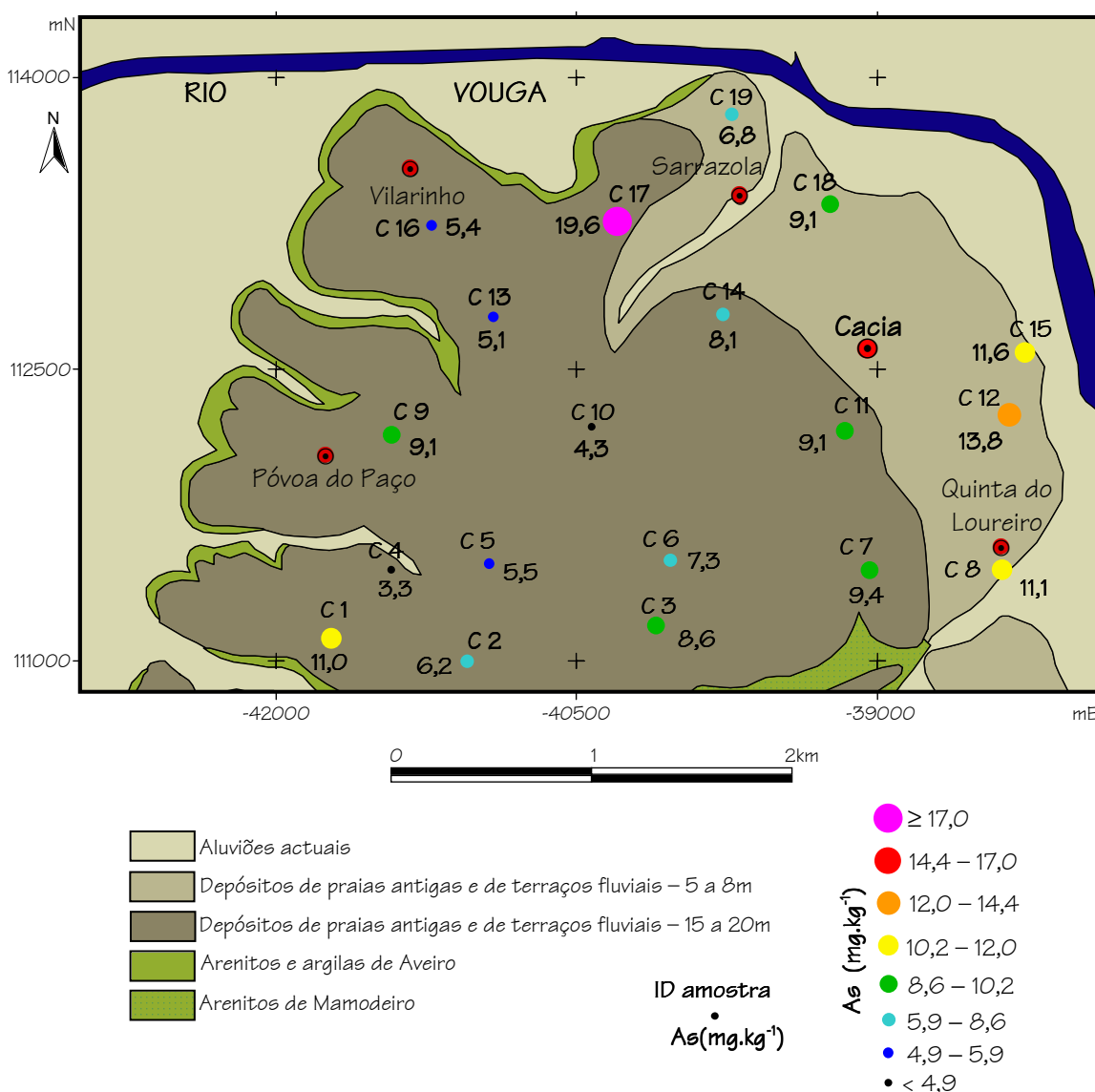


Figura 4.13 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de solo de Cacia.

Da análise da figura 4.13, verifica-se que os teores em As são baixos, e em termos de distribuição espacial parece haver uma tendência para a presença de teores um pouco mais elevados na extremidade Este da zona de estudo.

#### 4.3.1.1. Análise Estatística Univariada

O Quadro 4.26 resume os valores da média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo, amplitude e valores propostos por Reimann & Caritat (1998) para a mediana de solos mundiais para as 33 variáveis das 19 amostras de Cacia.

Quadro 4.26 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de solo de Cacia e estimativa da mediana proposta na bibliografia para solos mundiais (n = 19 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude	Valores bibliografia <sup>(a)</sup>
Al (%)	1,1	1,1	0,7	0,9	1,2	1,3	0,6	8
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	8,7	8,6	3,3	5,9	10,2	19,6	116,3	5
Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	4,3	3,3	0,5	2,2	3,9	27,6	27,1	1,3
B (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,2	2,0	0,5	1,0	3,0	7,0	6,5	30
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	31	27	14	24	40	49	35	500
Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,3	0,3	0,1	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3
Ca (%)	0,12	0,10	0,05	0,07	0,17	0,23	0,18	1,4
Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5	0,4	0,3
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,7	2,8	1,0	1,9	3,4	4,8	3,8	10
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	9,2	9,5	5,5	7,4	11,4	12,9	7,4	80
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	26	17	5	12	27	69	64	25
Fe (%)	0,87	0,87	0,45	0,63	1,09	1,30	0,85	3,5
Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	3,1	3,0	2,0	3,0	4,0	4,0	2,0	28 <sup>(b)</sup>
Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,06	0,05	0,03	0,05	0,08	0,1	0,07	0,05
K (%)	0,09	0,10	0,05	0,06	0,11	0,18	0,13	1,4
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	10	10	6	8	12	16	10	35
Mg (%)	0,10	0,10	0,04	0,06	0,13	0,15	0,11	0,9
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	165	168	27	106	222	328	301	530
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,52	0,50	0,10	0,40	0,60	0,90	0,80	1,2
Na (%)	0,007	0,006	0,003	0,005	0,007	0,025	0,022	1,0
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	6,9	7,0	3,4	4,8	8,5	10,3	6,9	20
P (%)	0,07	0,05	0,03	0,04	0,08	0,18	0,15	0,08
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	28	29	10	19	34	47	37	17
Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,5	0,4	0,5
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,65	0,70	0,40	0,50	0,80	0,90	0,50	12
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	6,7	6,0	4,0	5,0	8,0	15,0	11,0	240

Quadro 4.26 (continuação) – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de solo de Cacia e estimativa da mediana proposta na bibliografia para solos mundiais (n = 19 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude	Valores bibliografia <sup>(a)</sup>
Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,2	1,1	0,7	0,8	1,5	2,2	1,5	9,4
Ti (%)	0,011	0,011	0,006	0,009	0,012	0,014	0,008	0,4
Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,15	0,20	0,10	0,10	0,20	0,20	0,10	0,5
U (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,7	1,5	0,7	1,2	2,0	2,9	2,2	2,7
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	12	13	6	9	14	20	14	90
W (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,4	0,3	1,5
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	45	36	10	30	52	102	92	70

<sup>(a)</sup>Reimann & Caritat (1998); <sup>(b)</sup> W 31.

Da análise dos dados disponibilizados no Quadro 4.26 e no Anexo III, constata-se que:

- Apesar dos teores baixos, a grande maioria das amostras apresenta concentrações em As acima do valor da mediana estimado para solos mundiais – 5 mg.kg<sup>-1</sup> (Reimann & Caritat, 1998). De facto, somente duas amostras (C 4 e C 10) apresentam teores em As ligeiramente inferiores a 5 mg.kg<sup>-1</sup>;
- Em todas as amostras os teores nos elementos maiores Al, Ca, Fe, K, Mg e Na são inferiores aos valores propostos;
- Relativamente aos elementos menores, as concentrações em Mn e Ti em todas as amostras encontram-se abaixo dos valores propostos para solos mundiais. Relativamente ao P, Reiman & Caritat (1998) indicam uma estimativa da mediana em solos de 0,08% e algumas amostras de Cacia (C 11, C 17 e C 19) apresentam concentrações mais elevadas (valores entre 0,11 e 0,18%);
- No que respeita aos elementos traço, as variáveis Au e Pb caracterizam-se por apresentar valores da mediana superiores ao valor proposto pelos autores citados no ponto anterior. Uma análise realizada aos dados de Cacia, presentes no Anexo III, demonstra que no caso do Au somente as amostras C 3 e C 4 é que apresentam teores abaixo dos 1,3 µg.kg<sup>-1</sup> propostos por Reimann & Caritat (1998), enquanto que no que concerne ao Pb o valor da mediana em solos mundiais



indicado no Quadro 4.26 só não é superado nas amostras C 4 e C 5. Já para os elementos B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, La, Mo, Ni, Sb, Sc, Sr, Th, Tl, U, V, W e Zn os valores da mediana são inferiores aos que Reimann & Caritat (1998) referem para os solos mundiais. Não obstante, algumas amostras apresentam concentrações em Cu, U e Zn superiores ao referido pelos autores supracitados. Finalmente, Bi, Cd e Hg são elementos que se caracterizam por terem valores de mediana semelhante aos teores propostos pelos autores supracitados, apesar de no caso do Hg algumas amostras (C 7, C 8, C 11, C 15, C 15, C 18 e C 19) superarem os  $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ , que é a concentração estimada para a mediana em solos mundiais;

A observação integrada dos estatísticos apresentados no Quadro 4.26 permite afirmar que:

- Os elementos Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Hg, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Th, Ti, Tl, U, V e W apresentam valores de média aritmética e mediana semelhantes, pressupondo uma distribuição de dados aproximadamente simétrica;
- Os elementos Au, Ba, Ca, Cu, Na, P, Sr e Zn são os que apresentam a maior diferença entre os valores da média aritmética e da mediana (média > mediana), o que faz pressupor a presença de amostras anómalas com elevados teores;
- Os valores da amplitude são elevados para os elementos As, Au, Ba, Cu, Mn, Pb e Zn. Este facto faz pressupor uma dispersão de dados maior que para os restantes elementos.

Os valores calculados relativamente ao coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para a matriz de dados dos solos de Cacia estão indicados no Quadro 4.27. Da sua observação e interpretação dos estatísticos nele apresentados, é possível constatar que:

- O Au é o único elemento que apresenta um coeficiente de variação superior a 100%, o que significa uma grande dispersão de dados. Coeficientes de variação entre 50 e 100% pertencem aos elementos B, Ca, Cd, Cu, Mn, Na, P e Zn, indicando uma menor dispersão de dados, mas ainda assim importante. Os restantes analíticos

Quadro 4.27 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de solo de Cacia (n = 19 amostras).

Elemento	Coeficiente de Variação (%)	Desvio Padrão	Intervalo Interquartil	Coeficiente de Assimetria
Al (%)	19	0,19	0,33	-0,49
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	44	3,8	4,3	1,28
Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	134	5,8	1,7	4,00
B (mg.kg <sup>-1</sup> )	68	1,5	2,0	1,73
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	32	10	16	0,28
Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	28	0,08	0,10	-0,50
Ca (%)	52	0,06	0,10	0,76
Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	63	0,12	0,10	1,51
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	41	1,1	1,5	0,30
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	25	2,3	4,0	-0,01
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	82	21	15	1,32
Fe (%)	29	0,26	0,46	-0,08
Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	24	0,74	1,00	-0,17
Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	34	0,02	0,03	0,56
K (%)	37	0,03	0,05	0,62
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	25	2,6	4,0	0,25
Mg (%)	38	0,04	0,07	-0,16
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	51	85	116	0,32
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	42	0,22	0,20	0,35
Na (%)	66	0,005	0,002	3,29
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	30	2,0	3,7	-0,01
P (%)	60	0,04	0,035	1,85
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	35	10	15	0,19
Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	47	0,09	0,10	2,08
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	27	0,18	0,30	-0,18
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	45	3,0	3,0	1,63
Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	37	0,45	0,70	0,82
Ti (%)	20	0,002	0,003	-0,51
Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	34	0,05	0,10	-0,11
U (mg.kg <sup>-1</sup> )	36	0,60	0,80	0,74
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	29	3,6	5,0	0,33
W (mg.kg <sup>-1</sup> )	44	0,08	0,10	0,72
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	50	23	22	1,25

apresentam valores de coeficiente de variação inferiores a 50%;

- Por ordem decrescente de variabilidade em torno da média, os elementos ordenam-se da seguinte forma: Au > Cu > B > Na > Cd > P > Ca > Mn > Zn > Sb > Sr > As, W > Mo > Co > Mg > Th, K > U > Pb > Hg, Tl > Ba > Ni > Fe, V > Bi > Sc > Cr, La > Ga > Ti > Al;
- Os elementos Ba, Cu, Mn, Pb e Zn inserem-se no grupo de elementos que apresentam valores mais elevados relativamente ao intervalo interquartil. Este facto indica uma maior variabilidade de dados em torno da média que os restantes elementos, particularmente no caso do Mn;
- Relativamente ao coeficiente de assimetria, verifica-se que a maioria dos elementos apresentam valores muito próximos de zero, significando uma distribuição quase simétrica. As excepções verificam-se para os analíticos As, Au, B, Cd, Cu, Na, P, Sb, Sr, e Zn. Este conjunto de variáveis apresenta valores para o estatístico em questão superiores a 1 (por vezes superiores a 2 ou mesmo a 3) o que indica que os teores mais elevados apresentam maior dispersão.

#### 4.3.1.2. Análise Estatística Bivariada

No Quadro 4.28 apresentam-se os coeficientes de correlação de Pearson (a azul) e de Spearman (a vermelho) para as variáveis Al, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn. A negrito indicam-se os coeficientes de correlação superiores a 0,50. Tal como nas análises já realizadas, os coeficientes de correlação terão as designações de intermédios, elevados ou muito elevados conforme a gama de valores já mencionada. Da análise do Quadro 4.28, e com base no coeficiente de correlação de Spearman, constata-se que:

- A variável Al correlaciona-se com as variáveis B, Bi, Hg, Na, Pb, Sc, Tl, U e Zn através de coeficientes intermédios. Os pares Al/As, Al/Ba, Al/Co, Al/Cu, Al/Fe, Al/Ga, Al/K, Al/La, Al/Mg, Al/Mn e Al/V apresentam coeficientes de correlação elevados, enquanto valores muito elevados para este parâmetro estatístico são observados entre a variável Al e as variáveis Cr, Ni e Ti. Estas correlações podem

Quadro 4.28 – Coeficientes de correlação de Spearman (vermelho) e Pearson (azul) para as amostras de solo de Cacia (n = 19 amostras).

	Al	As	Au	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Sc	Sr	Th	Ti	Tl	U	V	W	Zn
Al	1	0,71	0,49	0,58	0,73	0,64	0,28	0,33	0,84	0,88	0,71	0,84	0,72	0,65	0,73	0,72	0,73	0,79	0,46	0,70	0,89	-0,02	0,62	0,31	0,65	0,38	0,03	0,92	0,65	0,69	0,80	0,30	0,66
As	0,68	1	0,63	0,39	0,57	0,84	0,05	0,13	0,80	0,82	0,74	0,84	0,66	0,70	0,58	0,61	0,71	0,76	0,65	0,54	0,69	0,29	0,76	0,52	0,57	0,43	-0,28	0,77	0,58	0,84	0,85	0,50	0,57
Au	0,32	0,14	1	0,36	0,68	0,75	0,06	0,22	0,59	0,66	0,67	0,49	0,33	0,71	0,43	0,50	0,53	0,63	0,30	0,54	0,67	0,45	0,72	0,26	0,28	0,62	-0,10	0,48	0,31	0,57	0,51	0,48	0,72
B	0,55	0,20	0,78	1	0,45	0,36	0,53	0,37	0,31	0,45	0,46	0,32	0,32	0,45	0,34	0,30	0,27	0,40	-0,02	0,61	0,57	0,04	0,40	0,29	0,31	0,30	0,08	0,49	0,38	0,36	0,37	0,34	0,41
Ba	0,65	0,61	0,52	0,48	1	0,65	0,16	0,49	0,75	0,76	0,80	0,64	0,46	0,71	0,71	0,80	0,68	0,86	0,51	0,74	0,87	0,41	0,79	0,29	0,31	0,69	-0,08	0,67	0,51	0,73	0,67	0,43	0,82
Bi	0,59	0,77	0,21	0,22	0,63	1	0,06	0,22	0,69	0,74	0,71	0,68	0,44	0,74	0,46	0,66	0,66	0,67	0,40	0,51	0,72	0,31	0,69	0,42	0,51	0,45	-0,01	0,74	0,55	0,82	0,72	0,43	0,63
Ca	0,26	0,03	0,41	0,60	0,14	-0,03	1	0,41	0,01	0,19	0,30	-0,01	0,08	0,08	0,28	-0,10	0,06	0,00	-0,13	0,41	0,24	0,23	0,08	0,25	0,25	0,42	0,38	0,25	0,18	0,04	0,07	0,13	0,45
Cd	0,25	0,18	0,20	0,38	0,28	-0,08	0,59	1	0,22	0,26	0,46	0,13	0,27	0,62	0,25	0,28	0,07	0,34	0,10	0,36	0,43	0,14	0,42	0,07	0,06	0,20	0,21	0,28	0,02	0,26	0,23	0,20	0,33
Co	0,81	0,80	0,14	0,22	0,74	0,71	-0,01	0,10	1	0,82	0,76	0,92	0,80	0,72	0,77	0,83	0,87	0,91	0,68	0,65	0,83	0,07	0,77	0,22	0,71	0,50	-0,16	0,85	0,66	0,85	0,92	0,41	0,71
Cr	0,86	0,73	0,49	0,51	0,74	0,75	0,18	0,08	0,83	1	0,84	0,87	0,70	0,68	0,76	0,67	0,78	0,83	0,66	0,79	0,86	0,28	0,73	0,50	0,57	0,49	-0,16	0,84	0,64	0,76	0,85	0,38	0,76
Cu	0,53	0,58	0,47	0,54	0,72	0,43	0,47	0,47	0,52	0,59	1	0,73	0,59	0,79	0,75	0,67	0,70	0,81	0,60	0,78	0,79	0,50	0,87	0,47	0,44	0,58	-0,21	0,74	0,60	0,81	0,81	0,46	0,82
Fe	0,82	0,77	0,10	0,22	0,63	0,70	-0,02	0,01	0,91	0,89	0,44	1	0,84	0,64	0,75	0,81	0,87	0,88	0,80	0,66	0,74	0,07	0,62	0,26	0,75	0,35	-0,26	0,88	0,79	0,88	0,98	0,32	0,61
Ga	0,73	0,62	0,03	0,20	0,46	0,39	0,09	0,21	0,80	0,70	0,42	0,83	1	0,56	0,76	0,69	0,78	0,79	0,67	0,61	0,56	-0,15	0,53	-0,05	0,75	0,27	-0,20	0,67	0,73	0,68	0,83	0,12	0,45
Hg	0,66	0,75	0,33	0,38	0,70	0,69	0,08	0,44	0,72	0,71	0,62	0,70	0,59	1	0,51	0,65	0,53	0,75	0,42	0,57	0,79	0,23	0,81	0,26	0,36	0,37	-0,23	0,69	0,37	0,74	0,72	0,51	0,61
K	0,68	0,55	0,19	0,21	0,58	0,45	0,31	0,10	0,73	0,76	0,51	0,75	0,75	0,42	1	0,77	0,90	0,79	0,66	0,82	0,72	0,28	0,67	0,11	0,66	0,67	-0,16	0,66	0,77	0,71	0,79	0,06	0,75
La	0,71	0,60	0,00	0,13	0,73	0,68	-0,12	0,11	0,83	0,71	0,40	0,82	0,67	0,67	0,68	1	0,87	0,87	0,60	0,64	0,72	0,09	0,64	-0,05	0,64	0,46	-0,10	0,74	0,80	0,86	0,83	0,14	0,59
Mg	0,75	0,67	0,09	0,20	0,70	0,68	0,09	0,00	0,89	0,81	0,46	0,90	0,78	0,57	0,88	0,88	1	0,85	0,70	0,71	0,71	0,18	0,65	0,08	0,80	0,59	-0,14	0,75	0,86	0,84	0,89	0,12	0,71
Mn	0,75	0,75	0,23	0,26	0,85	0,68	-0,01	0,17	0,93	0,81	0,63	0,87	0,75	0,79	0,69	0,88	0,86	1	0,73	0,70	0,81	0,22	0,81	0,20	0,56	0,57	-0,28	0,77	0,69	0,86	0,89	0,46	0,73
Mo	0,41	0,65	0,05	-0,05	0,54	0,55	-0,21	-0,14	0,68	0,70	0,34	0,79	0,64	0,52	0,70	0,63	0,74	0,72	1	0,51	0,42	0,36	0,49	0,24	0,43	0,37	-0,53	0,52	0,59	0,70	0,79	0,22	0,51
Na	0,45	0,17	0,93	0,82	0,60	0,21	0,53	0,28	0,24	0,59	0,58	0,23	0,20	0,34	0,44	0,15	0,27	0,31	0,20	1	0,75	0,26	0,62	0,26	0,51	0,62	-0,10	0,62	0,65	0,66	0,71	0,19	0,77
Ni	0,90	0,68	0,51	0,60	0,83	0,72	0,26	0,28	0,82	0,91	0,62	0,78	0,59	0,77	0,66	0,73	0,76	0,80	0,47	0,60	1	0,20	0,80	0,44	0,51	0,56	0,02	0,86	0,49	0,73	0,76	0,47	0,81
P	0,17	0,27	0,75	0,58	0,60	0,24	0,57	0,33	0,15	0,37	0,72	0,07	-0,05	0,30	0,32	0,05	0,19	0,30	0,16	0,76	0,42	1	0,43	0,49	-0,19	0,60	-0,31	0,06	0,09	0,28	0,15	0,28	0,53
Pb	0,64	0,78	0,50	0,44	0,84	0,73	0,14	0,21	0,81	0,79	0,76	0,67	0,52	0,78	0,61	0,65	0,70	0,83	0,57	0,53	0,83	0,60	1	0,44	0,34	0,60	-0,20	0,60	0,38	0,72	0,69	0,53	0,70
Sb	0,30	0,28	0,81	0,68	0,43	0,29	0,37	0,10	0,11	0,50	0,50	0,15	-0,07	0,26	0,13	-0,09	0,03	0,16	0,15	0,76	0,49	0,70	0,48	1	-0,03	0,24	-0,07	0,40	-0,05	0,30	0,28	0,60	0,40
Sc	0,65	0,48	-0,24	0,04	0,24	0,43	0,18	0,10	0,71	0,57	0,13	0,77	0,76	0,35	0,69	0,65	0,78	0,56	0,46	-0,07	0,51	-0,23	0,31	-0,22	1	0,32	0,23	0,74	0,77	0,66	0,76	0,05	0,46
Sr	0,31	0,18	0,56	0,53	0,68	0,28	0,61	0,26	0,33	0,41	0,64	0,20	0,16	0,23	0,54	0,30	0,47	0,41	0,17	0,69	0,51	0,80	0,57	0,44	0,13	1	-0,03	0,35	0,40	0,52	0,42	0,41	0,85
Th	-0,03	-0,28	-0,16	0,05	-0,28	-0,20	0,32	0,35	-0,26	-0,26	-0,27	-0,33	-0,25	-0,34	-0,27	-0,23	-0,29	-0,41	-0,59	-0,15	-0,10	-0,25	-0,38	-0,10	0,13	-0,09	1	0,04	-0,14	-0,22	-0,26	-0,17	-0,04
Ti	0,89	0,74	0,15	0,39	0,61	0,65	0,24	0,19	0,82	0,84	0,52	0,89	0,67	0,65	0,65	0,70	0,78	0,77	0,53	0,27	0,85	0,18	0,63	0,30	0,75	0,29	-0,06	1	0,71	0,83	0,89	0,41	0,68
Tl	0,66	0,53	-0,14	0,14	0,45	0,54	0,14	-0,04	0,68	0,64	0,37	0,79	0,73	0,38	0,75	0,76	0,86	0,68	0,59	0,07	0,51	0,00	0,38	-0,18	0,78	0,27	-0,22	0,70	1	0,78	0,81	-0,01	0,53
U	0,63	0,84	0,02	0,12	0,70	0,84	-0,09	0,12	0,82	0,76	0,51	0,86	0,66	0,81	0,61	0,85	0,81	0,86	0,79	0,12	0,71	0,17	0,74	0,12	0,57	0,24	-0,36	0,75	0,69	1	0,94	0,43	0,69
V	0,76	0,75	0,10	0,25	0,67	0,70	-0,03	0,09	0,87	0,85	0,47	0,96	0,79	0,76	0,72	0,86	0,88	0,89	0,81	0,23	0,78	0,12	0,71	0,16	0,71	0,24	-0,39	0,85	0,75	0,92	1	0,36	0,67
W	0,30	0,31	0,39	0,34	0,42	0,40	0,10	0,05	0,35	0,36	0,38	0,32	0,10	0,50	0,01	0,13	0,16	0,37	0,13	0,28	0,45	0,30	0,47	0,50	0,06	0,32	-0,22	0,42	-0,06	0,31	0,31	1	0,50
Zn	0,50	0,44	0,69	0,59	0,83	0,50	0,52	0,28	0,53	0,65	0,79	0,41	0,30	0,49	0,59	0,39	0,55	0,60	0,35	0,77	0,72	0,85	0,78	0,62	0,15	0,90	-0,21	0,49	0,30	0,44	0,42	0,43	1

ser devidas à presença de minerais de argila que têm um papel importante nas associações verificadas (Foregs Atlas, 2007 – W 29);

- Correlações entre 0,50 e 0,70 são observadas entre a variável As e as variáveis Au, Ba, Ga, Hg, K, La, Mo, Na, Ni, Sb, Sc, Tl, W e Zn e valores entre 0,71 e 0,86 entre este metalóide e as variáveis Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Ti, U e V;
- São verificadas correlações intermédias para os pares Au vs. Ba, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, U e V e correlações elevadas entre as variáveis Au e o Bi, Hg, Pb e Zn;
- No caso da variável B, as correlações com Ca, Na e Ni são ligeiramente superiores a 0,50;
- A variável Ba correlaciona-se linearmente com várias outras. São elas Bi, Fe, Mg, Mo, Sr, Ti, Tl e V (com correlações intermédias), Co, Cr, Cu, Hg, K, La, Na, Pb, U e Zn (com correlações elevadas) e Mn e Ni (correlações muito elevadas). Estas últimas associações podem ser explicadas pelo elevado grau de associação que o  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  e o  $\text{MnO}_2$  têm com o Ba e pelo facto do Ba e do Ni pertencerem ao mesmo grupo de elementos de transição no quadro periódico (Foregs Atlas, 2007 – W 34);
- As variáveis Bi vs. Co, Fe, La, Mg, Mn, Na, Pb, Sc, Tl e Zn apresentam-se mediantemente correlacionáveis. Já os pares Bi/Cr, Bi/Cu, Bi/Ni, Bi/Hg, Bi/Ni, Bi/Ti, Bi/U e Bi/V correlacionam-se com valores elevados;
- A variável Ca não se correlaciona com qualquer outra variável, para além das já mencionadas;
- O par Cd/Hg apresenta um coeficiente de correlação intermédio;
- As variáveis Co vs. Mo, Na e Tl caracterizam-se por apresentarem correlações entre de 0,50 e 0,70, enquanto que os coeficientes de correlação das variáveis Co vs. Cr, Cu, Ga, Hg, K, La, Ni, Pb, Sc, Ti, U e Zn variam entre os 0,71 e 0,85. Com as variáveis Fe, Mg, Mn e V, a variável Co correlaciona-se linearmente com valores

muito elevados (acima de 0,86). Regra geral, em solos o Co correlaciona-se bem com o Fe, o Mn e o V (Foregs Atlas, 2007 – W 30);

- No que respeita à variável Cr, os coeficientes de correlação entre esta e as variáveis Ga, Hg, La, Mo, Sc, Sc e Tl são intermédios, mas para as variáveis Cu, K, Mg, Mn, Na, Pb, Ti, U, V e Zn os valores daquele parâmetro estatístico consideram-se elevados. Os pares Cr/Fe e Cr/Ni apresentam correlações mais elevadas (0,89 e 0,91). Para além do facto do Cr, do Fe e do Ni pertencerem ao mesmo conjunto de elementos de transição, os minerais de argila têm uma forte apetência para adsorver Cr, apesar de ser um processo altamente dependente do pH (Foregs Atlas, 2007 – W 36);
- A variável Cu apresenta valores intermédios e elevados do coeficiente de correlação. As variáveis Ga, Hg, La, Mg, Mo, P, Sr e Tl fazem parte do grupo que se correlaciona com o Cu através de coeficientes intermédios, enquanto que as variáveis Fe, Hg, K, Mn, Na, Ni, Ti, U, V e Zn correlacionam-se com o Cu com valores elevados;
- Os pares Fe/Hg, Fe/Na, Fe/Pb e Fe/Zn caracterizam-se por apresentar valores intermédios de coeficiente de correlação, mas as variáveis Fe vs. Ga, K, La, Mo, Ni, Sc e Tl correlacionam-se com valores entre 0,71 e 0,85. Acima deste último valor, encontram-se as correlações dos pares Fe/Mg, Fe/Mn, Fe/Ti, Fe/U e Fe/V, explicadas pela presença de micas (Foregs Atlas, 2007 – W 28, W 37), pelo facto do Mn poder substituir o Fe em alguns minerais (Foregs Atlas, 2007 – W 38) e porque a presença de minerais de argila (Foregs Atlas, 2007 – W 39) e óxidos de Fe (Foregs Atlas, 2007 – W 40) têm um papel importante no que respeita à adsorção do U e V;
- São verificadas correlações intermédias e elevadas entre as variáveis Ga e Hg, La, Mo, Na, Ni, Pb, Ti e U e entre Ga e K, Mg, Mn, Sc, Tl e V, respectivamente;
- Tal como a variável Ga, a variável Hg também apresenta correlações intermédias e elevadas. Hg vs. K, La, Mg, Na, Ti, W e Zn apresentam valores de correlação entre

0,50 e 0,70, enquanto que para os pares Hg vs. Mn, Ni, Pb, U e V destacam-se correlações entre 0,71 e 0,85;

- A variável K correlaciona-se com as variáveis Mo, Pb, Sc, Sr e Ti através de coeficientes de correlação intermédios. Correlações elevadas são verificadas para os pares K/La, K/Mn, K/Na, K/Ni, K/Tl, K/U, K/V e K/Zn, e o par K/Mg atinge um coeficiente de correlação de 0,88, explicado pela presença de micas;
- As correlações La vs. Mo, Na, Pb, Sc e Zn apresentam valores significativos e intermédios (entre 0,50 e 0,70), mas os valores calculados para La vs. Ni, Ti, Tl e V são um pouco superiores (entre 0,71 e 0,85). Com as variáveis Mg, Mn e U, o La apresenta valores de coeficiente de correlação acima de 0,86. O La pode ser um elemento traço nas micas e nos feldspatos (Foregs Atlas, 2007 – W 32);
- A variável Mg só se correlaciona com valores intermédios com as variáveis Pb e Zn. Valores elevados são verificados para as variáveis Mg vs. Mn, Na, Ni, Sc, Ti, U e Zn, enquanto que nos casos das variáveis Tl e V as correlações são muito elevadas. No que respeita ao Tl, as micas, os feldspatos e as plagioclases são minerais que podem ser portadores de Tl (Foregs Atlas, 2007 – W 41), enquanto que no caso do V, este elemento pode estar presente em concentrações traço nas micas (Foregs Atlas, 2007 – W 40);
- Relativamente à variável Mn, os pares Mn/Na, Mn/Sc, Mn/Sr e Mn/Tl caracterizam-se por estarem correlacionados com valores intermédios, enquanto que Mn vs. Mo, Ni, Pb e Ti e Mn vs. U e V apresentam coeficientes de correlação elevados e muito elevados, respectivamente;
- A variável Mo correlaciona-se com valores intermédios com as variáveis Na, Th (valor negativo), Ti, Tl e Zn. Valores elevados do coeficiente de correlação verificam-se para os pares Mo/U e Mo/V;
- A variável Na apresenta coeficientes de correlação intermédios com as seguintes variáveis: Pb, Sc, Sr, Ti, Tl e U. As correlações entre Na e Ni, V e Zn são consideradas elevadas;

- Relativamente à variável Ni, as correlações mais baixas verificam-se nos pares Ni/Sc e Ni/Sr, enquanto que valores elevados para o estatístico em questão são observáveis entre as associações Ni e Pb, U, V e Zn. O par Ni/Ti apresenta uma correlação muito elevada, provavelmente devido ao facto de ambos pertencerem ao mesmo grupo de elementos de transição (Foregs Atlas, 2007 – W 35);
- A variável P só está correlacionada com outras duas, Sr e Zn, através de coeficientes intermédios;
- Os pares Pb vs. Sr, Ti, V, W e Zn englobam-se num grupo que se caracteriza por apresentar coeficientes de correlação intermédios. A associação Pb/U apresenta uma correlação com um valor elevado;
- A variável Sb apresenta um coeficiente de correlação intermédio com a variável W;
- Sc vs. U caracteriza-se por um coeficiente de correlação de 0,57. Valores mais elevados (entre 0,71 e 0,85) são observados para os pares Sc/Ti, Sc/Tl e Sc/V;
- A variável Sr só se correlaciona com as variáveis U e Zn, no primeiro caso com valores intermédios e no segundo com coeficientes elevados;
- A variável Ti apresenta coeficientes de correlação intermédios com a variável Zn, elevados com as variáveis Tl e U e muito elevados com a variável V. Para além do facto do Ti e do V pertencerem ao mesmo grupo de elementos de transição no quadro periódico, os minerais de argila (que podem ser portadores de Ti) têm a capacidade de adsorver V (Foregs Atlas, 2007 – W 40);
- São verificados coeficientes de correlação intermédios para o par Tl/B e elevados para os pares Tl/U e Tl/V;
- Na matriz de dados em questão, a variável U correlaciona-se com as variáveis Zn (coeficientes intermédios) e V (coeficiente muito elevados);
- A variável V está correlacionada com a variável Zn através de coeficientes de correlação intermédios;



- A variável W também se correlaciona com a variável Zn, apresentando valores de coeficiente de correlação intermédios.

Como se pode concluir, para as amostras de solo de Cacia, existe um grande número de pares de elementos que apresentam um coeficiente de correlação de Spearman superior a 0,50. No entanto, muitas dessas correlações devem-se à presença de *outliers* que obrigam à existência de certas correlações entre pares de elementos. Como exemplos, refiram-se os casos dos pares Al/Na, As/Ga, Cu/P, Ni/Sr e Sb/Zn, entre outros.

As associações de elementos com os coeficientes de correlação mais elevados ( $\geq 0,86$ ) resumem-se seguidamente:

- Al/Cr, Al/Ni e Al/Ti – Presença de micas;
- Ba/Mn e Ba/Ni – Elevado grau de associação entre os óxidos de Mn ( $\text{Mn}(\text{OH})_4$  e  $\text{MnO}_2$ ) (Ba) e pertencem ao mesmo grupo de elementos de transição (Ni);
- Co/Fe, Co/Mg, Co/Mn e Co/V – Regra geral nos materiais geológicos estes elementos estão bem correlacionados;
- Cr/Fe e Cr/Ni – São elementos de transição e a presença de minerais de argila (que contêm Fe e Ni) têm a capacidade de adsorver Cr;
- Fe/Mg, Fe/Mn, Fe/Ti, Fe/U, Fe/V – Presença de micas (Mg), o Mn pode substituir o Fe em certos minerais (micas) e os minerais argilosos bem como os óxidos de Fe têm a capacidade de adsorver U e V;
- K/Mg – Presença de micas;
- La/Mg, La/Mn e La/U – Elemento traço nas micas e feldspatos (Mg e Mn);
- Mg/Tl e Mg/V – As micas, os feldspatos e as plagioclases podem ser minerais portadores de Tl e o V pode estar presente em concentrações traço nas micas;
- Ni/Ti – Pertencem ao mesmo grupo de elementos de transição no quadro periódico;

- o Ti/V – Pertencem ao mesmo grupo de elementos de transição no quadro periódico e os minerais de argila (que podem conter Ti) têm a capacidade de adsorver V;

### 4.3.2. Amostras de Água Subterrânea

No Anexo IV apresentam-se os dados referentes às análises realizadas às amostras de água subterrânea. Da análise desses dados constata-se que em mais de 60% de amostras os analíticos Ag, As, Au, Be, Bi, Cd, Cr, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Ir, Mo, Nb,  $\text{NO}_2^-$ , Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sc, Sn, Ta, Te, Th e Ti apresentam teores abaixo do limite de detecção, pelo que não serão englobados neste estudo. A exceção diz respeito ao As, pois far-se-á um pequeno comentário no que respeita aos baixos teores encontrados e serão apresentados os respectivos parâmetros estatísticos.

Assim, as amostras de água subterrânea colhidas em Cacia caracterizam-se por apresentar teores em As bastante baixos. Na verdade, somente três (C AG 1, C AG 10 e C AG 12) das doze amostras colhidas é que apresentam teores em As acima do limite de detecção do método de análise, sendo as concentrações medidas muito baixas e inferiores a  $0,7 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Por este motivo não se apresentará a cartografia dos teores de As neste meio amostral, nem será discutida a especiação deste metalóide nas águas subterrâneas.

Os valores de pH, temperatura, condutividade, potencial redox referenciado, oxigénio dissolvido, teor total de sólidos dissolvidos (TDS) e o balanço iónico para as doze amostras de água subterrânea colhidas em Cacia são apresentados no Quadro 4.29.

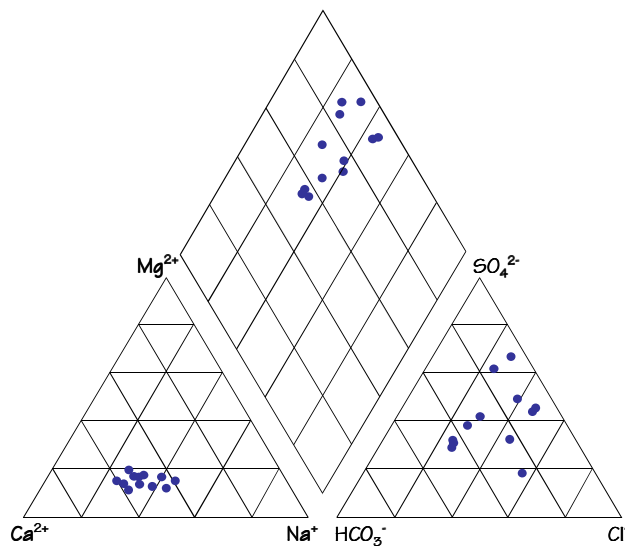
Os valores apresentados no Quadro 4.29 permitem concluir que no caso do pH somente uma amostra (C AG 10) apresenta valores superiores a 7. Para as restantes amostras, refira-se que o valor de pH confere-lhes uma característica ligeiramente ácida. A condutividade e o TDS apresentam grandes variações, mas da análise dos respectivos valores verifica-se que estes estão em concordância. Uma vez mais, o balanço iónico das análises (calculado com base na equação 4.2) permite-nos concluir que os erros das

análises são aceitáveis para a gama de valores de condutividade medidos – Custodio & Llamas (1976) propõem valores entre 8 e 10% para amostras com condutividades entre 500 e 200  $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

**Quadro 4.29 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Cacia.**

Amostra	pH	Temperatura (°C)	Condutividade ( $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ )	Potencial redox (mV)	O <sub>2</sub> dissolvido (mg.l <sup>-1</sup> )	TDS (mg.l <sup>-1</sup> )	Balanço iónico (%)
C AG 1	6,1	12,9	672	462	5,73	516	5,5
C AG 2	5,9	17,4	414	432	3,81	272	4,5
C AG 3	6,3	9,8	436	411	7,53	328	5,8
C AG 4	6,1	15,6	407	475	7,02	318	4,1
C AG 5	5,5	15,2	417	510	4,71	320	4,5
C AG 6	5,9	15,5	660	484	2,66	523	2,6
C AG 7	6,3	10,7	363	481	4,81	288	3,2
C AG 8	6,4	16,1	481	397	3,92	325	3,2
C AG 9	5,5	16,2	360	553	4,84	301	-1,2
C AG 10	7,1	10,7	421	375	6,31	358	4,4
C AG 11	6,2	15,8	152	413	8,14	160	-1,8
C AG 12	6,5	12,4	658	409	6,59	496	5,7

Na figura 4.14 apresenta-se o diagrama de Piper referente às amostras de água subterrânea colhidas em Cacia. Da observação da figura 4.14, conclui-se que a fácies hidroquímica das amostras de água subterrânea desta zona de estudo caracterizam-se por apresentar uma tendência para os tipos sulfatada e cloretada (por vezes a componente bicarbonatada aparece ligeiramente) no que respeita aos aniões e uma componente calco-sódica ou sódico-cálcica no que respeita aos catiões.



**Figura 4.14 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Cacia.**

## 4.3.2.1. Análise Estatística Univariada

No Quadro 4.30 estão apresentados os valores dos parâmetros estatísticos média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude correspondentes às 12 amostras de água subterrânea pertencentes a Cacia para 48 variáveis.

A observação conjugada dos dados apresentados no Quadro 4.30 permite constatar que:

**Quadro 4.30 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Cacia (n = 12 amostras).**

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Al ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	28	10	3	5	37	147	144
As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,35	0,25	0,25	0,25	0,31	0,70	0,45
B ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	110	101	30	66	140	223	193
Ba ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	68	67	14	43	99	119	105
Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	266	272	90	227	319	441	351
Ca ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	47	46	21	38	58	76	55
Ce ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,74	0,23	0,02	0,13	1,06	3,19	3,17
Cl ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	36	34	12	31	37	73	61
Co ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,23	0,11	0,01	0,10	0,23	0,89	0,88
Cs ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,51	0,45	0,07	0,24	0,67	1,63	1,56
Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	10	3	1	2	10	68	67
Dy ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,36	0,22	0,01	0,07	0,53	1,42	1,41
Er ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,22	0,18	0,01	0,05	0,27	0,75	0,74
Eu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,107	0,080	0,005	0,010	0,160	0,430	0,425
Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	14	13	5	5	26	30	25
Gd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,54	0,40	0,03	0,10	0,75	1,87	1,84
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	52	43	13	23	93	119	106
Ho ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,073	0,050	0,005	0,010	0,100	0,270	0,265
K ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	15	12	1	6	31	37	36
La ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1,74	1,10	0,13	0,19	3,87	4,46	4,33
Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1,3	1,1	0,1	0,3	2,6	3,1	3,0
Lu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,035	0,030	0,005	0,010	0,060	0,110	0,105
Mg ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	9	8	4	7	9	17	13
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	14,6	10,0	0,3	1,6	23,4	50,1	49,7
Na ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	36	36	14	28	44	63	49
Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	2,44	1,97	0,16	0,29	4,92	8,08	7,92

Quadro 4.30 (continuação) – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Cacia (n = 12 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,4	0,4	0,1	0,1	0,6	0,9	0,8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	87	101	16	57	125	175	159
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	48	45	35	42	54	76	41
Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,6	0,4	0,1	0,3	1,0	1,8	1,7
Pr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,52	0,38	0,03	0,06	0,99	1,60	1,57
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	26	25	5	15	40	52	47
Sb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,08	0,08	0,03	0,03	0,11	0,25	0,23
Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1,08	1,10	0,25	0,90	1,40	1,60	1,35
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	3070	2827	1709	2456	3753	5184	3475
Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,49	0,40	0,02	0,06	0,87	1,83	1,81
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	68	65	25	61	80	146	121
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	144	135	58	123	167	302	243
Tb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,063	0,040	0,005	0,010	0,090	0,250	0,245
Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,16	0,12	0,01	0,07	0,20	0,63	0,62
Tm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,030	0,030	0,005	0,010	0,030	0,100	0,095
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,29	0,11	0,03	0,07	0,28	1,49	1,46
V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,7	0,5	0,1	0,4	1,0	1,8	1,7
W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,03	0,03	0,01	0,02	0,04	0,06	0,05
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	2,8	1,9	0,2	0,5	4,5	9,2	9,1
Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,21	0,18	0,01	0,06	0,32	0,69	0,68
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	36	24	5	11	55	132	127
Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,05	0,03	0,01	0,01	0,06	0,17	0,16

- As variáveis Al, B, Ca, Ce, Cl<sup>-</sup>, Cu, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K, Mg, Mn, Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sr, U e Zn apresentam os maiores diferenciais entre os valores da média e da mediana (média > mediana), pressupondo a presença de amostras anómalas com teores mais elevados. Contrariamente, as variáveis Br e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> caracterizam-se por apresentar um valor para a média inferior à mediana, significando que existe uma maior percentagem de amostras com baixos teores;
- Os restantes analíticos caracterizam-se por apresentar valores de média e mediana não muito diferenciados, indicando uma distribuição aproximadamente simétrica;

- São verificadas amplitudes elevadas para os analíticos Al, B, Ba, Br, Ca, Ce, Cl<sup>-</sup>, Co, Cs, Cu, Dy, Eu, Gd, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Pr, Rb, Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sr, Tb, Tl, Tm, U, V, Y, Zn e Zr, significando uma dispersão de dados mais intensa.

Os parâmetros estatísticos coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria estão indicados no Quadro 4.31.

**Quadro 4.31 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Cacia (n = 12 amostras).**

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al (µg.l <sup>-1</sup> )	150	42	32	2,49
As (µg.l <sup>-1</sup> )	52	0,18	0,06	1,57
B (µg.l <sup>-1</sup> )	57	63	74	0,72
Ba (µg.l <sup>-1</sup> )	47	32	56	0,02
Br (µg.l <sup>-1</sup> )	34	89	92	0,00
Ca (mg.l <sup>-1</sup> )	32	15	20	0,27
Ce (µg.l <sup>-1</sup> )	141	1,0	0,9	1,81
Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	42	15	6	1,25
Co (µg.l <sup>-1</sup> )	125	0,28	0,13	1,96
Cs (µg.l <sup>-1</sup> )	85	0,43	0,43	1,65
Cu (µg.l <sup>-1</sup> )	181	18	7	3,21
Dy (µg.l <sup>-1</sup> )	119	0,43	0,46	1,66
Er (µg.l <sup>-1</sup> )	106	0,23	0,22	1,52
Eu (µg.l <sup>-1</sup> )	121	0,13	0,15	1,67
Fe (µg.l <sup>-1</sup> )	68	10	21	0,46
Gd (µg.l <sup>-1</sup> )	108	0,58	0,65	1,37
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	68	35	70	0,84
Ho (µg.l <sup>-1</sup> )	112	0,08	0,09	1,58
K (mg.l <sup>-1</sup> )	82	12	26	0,90
La (µg.l <sup>-1</sup> )	101	1,8	3,7	0,66
Li (µg.l <sup>-1</sup> )	88	1,2	2,3	0,32
Lu (µg.l <sup>-1</sup> )	93	0,03	0,05	1,26
Mg (mg.l <sup>-1</sup> )	36	3,0	2,2	1,95
Mn (µg.l <sup>-1</sup> )	108	16	22	1,20
Na (mg.l <sup>-1</sup> )	35	13	16	0,39
Nd (µg.l <sup>-1</sup> )	105	2,6	4,6	1,10

Quadro 4.31 (continuação) – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Cacia (n = 12 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	77	0,29	0,50	0,59
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	57	50	68	0,07
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	24	11	12	1,40
Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	76	0,80	0,70	1,49
Pr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	104	0,54	0,93	0,90
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	61	16	25	0,42
Sb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	83	0,07	0,09	1,45
Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	37	0,38	0,50	-0,55
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	35	1069	1297	0,87
Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	112	0,55	0,81	1,48
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	46	31	19	1,30
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	41	59	44	1,64
Tb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	122	0,08	0,08	1,71
Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	106	0,17	0,13	2,25
Tm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	93	0,03	0,02	1,62
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	149	0,42	0,21	2,52
V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	76	0,49	0,60	1,20
W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	49	0,01	0,02	0,81
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	104	2,9	4,0	1,23
Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	98	0,20	0,26	1,36
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	103	37	44	1,79
Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	104	0,05	0,05	1,98

Da análise integrada dos parâmetros estatísticos apresentados no Quadro 4.31 é possível afirmar que:

- Das 48 variáveis, 20 (Al, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Mn, Nd, Pr, Sm, Tb, Tl, U, Y, Zn e Zr) apresentam coeficientes de variação superiores a 100%, o que significa uma dispersão de dados muito forte em torno da média. Um grupo de 16 analíticos apresenta valores do estatístico em questão entre 50 e 100% (indicando uma dispersão de dados menor, mas também elevada). As restantes variáveis

caracterizam-se por apresentar coeficientes de variação mais baixos, mas nunca inferiores a 24%;

- Ordenando os analíticos por ordem decrescente de variabilidade em torno da média, obtem-se a seguinte sequência: Cu > Al > U > Ce > Co > Tb > Eu > Dy > Sm > Ho > Mn, Gd > Tl, Er > Nd > Zr, Y, Pr > Zn > La > Yb > Tm > Lu > Li > Cs > Sb > K > Ni > Pb, V > Fe,  $\text{HCO}_3^-$  > Rb >  $\text{NO}_3^-$ , B > W > Ba >  $\text{SO}_4^{2-}$  > Cl<sup>-</sup> > Sr > Se > Mg > Na > Si > Cr > Ca > P;
- São observados valores elevados para o intervalo interquartil no que respeita às variáveis Al, B, Ba, Br, Ca,  $\text{HCO}_3^-$ , K, Mg, Mn, Na,  $\text{NO}_3^-$ , Rb, Si,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Sr e Zn. Este facto indica grande variabilidade dos dados em torno da média para as variáveis citadas;
- Os analíticos Al, Ce, Cl<sup>-</sup>, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Mg, Mn, Nd, P, Pb, Sb, Sm,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Sr, Tb, Tl, Tm, U, V, Y, Yb, Zn e Zr apresentam coeficientes de assimetria superiores a 1 (por vezes superiores a 2 – Al, Tl e U, ou a 3 – Cu), indicando maior dispersão de dados nos elevados teores. Todos os outros analíticos apresentam coeficientes de assimetria entre 0 e 1, com a excepção do Se, que apresenta um valor negativo para este estatístico, significando que a dispersão de dados mais intensa dá-se nos teores mais baixos.

#### 4.3.2.2. Análise Estatística Bivariada

Considerando uma vez mais que os coeficientes de correlação são significativos acima de 0,50, a classificação que tem vindo a ser utilizada neste estudo relativamente a este parâmetro estatístico foi aplicada novamente no que respeita às amostras de água subterrânea de Cacia. Os resultados dos coeficientes de correlação (Pearson e Spearman) encontram-se no Quadro 4.32. Uma vez mais, é excluída a apresentação das correlações com os parâmetros pH, condutividade (Cond), teor total de sólidos dissolvidos (TDS), potencial redox (redox) e oxigénio dissolvido ( $\text{O}_2$  diss), mas sempre que necessário far-se-á alusão às correlações mais significativas.



Quadro 4.32 – Coeficientes de correlação de Spearman (vermelho) e Pearson (azul) para as amostras de água subterrânea de Cacia (n = 12 amostras).

	Al	B	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Fe	Gd	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ho	K	La	Li	Lu	Mg	Mn	Na	Nd	Ni	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	Pb	Pr	Rb	Sb	Se	Si	Sm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sr	Tb	Ti	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
Al	1	-0,08	0,16	0,08	0,00	<b>0,66</b>	-0,43	0,23	0,04	-0,09	<b>0,51</b>	<b>0,51</b>	<b>0,53</b>	0,39	<b>0,60</b>	<b>-0,58</b>	<b>0,54</b>	0,05	<b>0,64</b>	0,45	0,25	-0,12	0,21	-0,11	<b>0,58</b>	-0,12	0,40	0,23	0,01	<b>0,59</b>	0,17	-0,18	-0,25	<b>0,60</b>	<b>0,57</b>	0,29	0,13	<b>0,57</b>	0,24	0,36	0,40	0,02	-0,07	<b>0,51</b>	0,33	0,11	0,12
B	-0,04	1	0,15	0,23	0,21	-0,03	0,11	0,44	<b>0,53</b>	0,22	0,40	0,41	0,46	-0,19	0,42	-0,24	0,37	0,49	0,17	-0,08	<b>0,61</b>	<b>0,66</b>	0,14	<b>0,57</b>	0,33	0,13	<b>0,62</b>	-0,03	0,49	0,31	<b>0,59</b>	-0,12	<b>0,53</b>	0,41	0,36	<b>0,57</b>	0,32	0,31	<b>0,57</b>	<b>0,56</b>	-0,04	0,10	-0,24	0,40	<b>0,56</b>	0,32	0,43
Ba	-0,05	<b>0,26</b>	1	0,48	0,18	0,37	0,06	0,23	0,43	0,13	0,32	0,35	0,23	0,24	0,22	-0,11	0,35	0,34	0,31	0,22	0,12	0,38	0,48	0,20	0,27	0,22	0,31	-0,12	0,24	0,30	0,24	0,43	0,45	0,24	0,23	0,18	0,37	0,34	0,46	0,28	-0,08	-0,26	-0,21	0,32	0,28	0,20	-0,08
Br	-0,27	<b>0,50</b>	<b>0,63</b>	1	<b>0,62</b>	0,20	0,38	-0,15	0,32	-0,12	-0,26	-0,22	-0,27	0,02	-0,21	0,06	-0,22	0,39	-0,20	-0,07	-0,25	0,31	<b>0,66</b>	<b>0,61</b>	-0,23	0,33	0,45	-0,34	-0,03	-0,20	0,35	<b>0,55</b>	<b>0,74</b>	0,12	-0,26	<b>0,50</b>	<b>0,63</b>	-0,26	0,26	-0,21	-0,07	0,06	0,15	-0,26	-0,20	-0,10	<b>0,57</b>
Ca	-0,14	<b>0,42</b>	<b>0,35</b>	<b>0,77</b>	1	0,15	0,12	-0,13	0,21	-0,18	-0,20	-0,21	-0,14	0,26	-0,09	0,43	-0,18	0,27	-0,06	-0,44	-0,22	<b>0,60</b>	0,26	0,37	-0,13	0,18	<b>0,52</b>	-0,14	0,09	-0,12	0,31	<b>0,57</b>	<b>0,78</b>	-0,16	-0,19	<b>0,80</b>	<b>0,73</b>	-0,22	0,06	-0,22	0,37	0,01	0,41	-0,20	-0,26	-0,31	<b>0,86</b>
Ce	<b>0,60</b>	<b>0,42</b>	<b>0,36</b>	<b>0,77</b>	1	-0,11	0,34	-0,06	0,18	<b>0,66</b>	<b>0,65</b>	<b>0,64</b>	<b>0,63</b>	<b>0,67</b>	-0,38	<b>0,69</b>	-0,10	<b>0,81</b>	0,09	0,22	0,24	0,37	0,13	<b>0,74</b>	0,27	0,29	-0,25	<b>0,50</b>	<b>0,76</b>	-0,02	-0,15	-0,11	0,48	<b>0,71</b>	0,34	0,41	<b>0,70</b>	0,21	0,49	0,36	-0,36	-0,19	<b>0,66</b>	0,32	0,40	0,26	
Cl	-0,38	0,06	0,21	0,33	0,12	-0,25	1	0,09	0,36	0,26	-0,18	-0,14	-0,25	-0,06	-0,16	0,32	-0,14	0,45	-0,28	-0,49	0,12	0,34	-0,03	<b>0,74</b>	-0,27	<b>0,54</b>	-0,14	-0,16	0,32	-0,25	0,39	0,07	0,34	-0,42	-0,21	0,06	0,40	-0,19	0,25	0,00	-0,01	0,13	-0,21	-0,18	0,05	0,19	0,06
Co	<b>0,51</b>	<b>0,47</b>	-0,10	0,03	-0,01	0,24	0,08	1	0,40	0,12	<b>0,75</b>	<b>0,81</b>	<b>0,64</b>	0,22	<b>0,71</b>	<b>-0,59</b>	<b>0,75</b>	0,30	<b>0,53</b>	0,29	<b>0,84</b>	0,46	0,22	0,24	<b>0,59</b>	0,21	0,45	-0,24	<b>0,54</b>	<b>0,59</b>	0,39	-0,39	-0,11	0,42	<b>0,64</b>	0,33	0,36	<b>0,70</b>	<b>0,64</b>	<b>0,86</b>	-0,09	0,14	-0,12	<b>0,75</b>	<b>0,90</b>	<b>0,73</b>	-0,03
Cs	-0,04	<b>0,63</b>	0,26	0,39	0,15	-0,12	0,27	<b>0,67</b>	1	-0,06	0,25	0,26	0,18	-0,32	0,28	-0,09	0,28	<b>0,86</b>	0,10	-0,07	<b>0,56</b>	<b>0,56</b>	0,16	<b>0,66</b>	0,14	0,40	<b>0,64</b>	0,09	0,19	0,16	<b>0,83</b>	0,01	<b>0,52</b>	0,02	0,16	0,44	0,31	0,23	<b>0,86</b>	0,37	0,04	-0,11	-0,50	0,25	<b>0,53</b>	0,08	0,08
Cu	-0,21	-0,14	0,03	-0,11	-0,23	-0,06	<b>0,76</b>	-0,15	-0,20	1	0,36	0,34	0,42	0,18	0,38	0,09	0,36	-0,07	0,42	-0,14	0,15	0,37	-0,48	0,30	0,47	0,47	-0,21	0,37	<b>0,72</b>	0,45	-0,06	-0,34	-0,05	0,24	0,47	-0,16	0,26	0,39	-0,10	0,28	0,16	0,24	-0,32	0,36	0,14	<b>0,58</b>	-0,17
Dy	<b>0,87</b>	<b>0,20</b>	0,09	-0,18	-0,20	<b>0,65</b>	-0,19	0,41	0,02	0,04	1	<b>0,99</b>	<b>0,97</b>	<b>0,37</b>	<b>0,97</b>	<b>-0,59</b>	<b>1,00</b>	0,13	<b>0,80</b>	0,23	<b>0,79</b>	0,42	0,02	0,10	<b>0,94</b>	0,14	0,36	0,07	<b>0,72</b>	<b>0,94</b>	0,25	-0,49	-0,20	<b>0,60</b>	<b>0,97</b>	0,25	0,19	<b>0,99</b>	0,50	<b>0,94</b>	0,24	-0,19	-0,45	<b>1,00</b>	<b>0,84</b>	<b>0,66</b>	-0,05
Er	<b>0,82</b>	0,28	0,09	-0,17	-0,22	<b>0,58</b>	-0,12	0,48	0,14	0,06	<b>0,99</b>	1	<b>0,95</b>	0,41	<b>0,96</b>	<b>-0,62</b>	<b>0,98</b>	0,15	<b>0,88</b>	0,26	<b>0,82</b>	0,42	0,08	0,12	<b>0,92</b>	0,12	0,37	0,02	<b>0,70</b>	<b>0,92</b>	0,27	-0,44	-0,19	<b>0,61</b>	<b>0,95</b>	0,27	0,22	<b>0,88</b>	<b>0,54</b>	<b>0,96</b>	0,21	-0,14	-0,40	<b>0,99</b>	<b>0,88</b>	<b>0,69</b>	-0,06
Eu	<b>0,86</b>	0,24	0,08	-0,15	-0,13	<b>0,70</b>	-0,24	0,38	0,00	0,00	<b>0,99</b>	<b>0,97</b>	1	0,41	<b>0,97</b>	<b>-0,51</b>	<b>0,98</b>	0,09	<b>0,81</b>	0,14	<b>0,75</b>	0,43	-0,08	0,09	<b>0,96</b>	0,06	0,35	0,18	<b>0,72</b>	<b>0,96</b>	0,23	-0,46	-0,16	<b>0,61</b>	<b>0,98</b>	0,31	0,17	<b>0,97</b>	0,43	<b>0,90</b>	0,37	-0,17	-0,42	<b>0,97</b>	<b>0,77</b>	<b>0,57</b>	0,05
Fe	0,40	-0,08	0,27	0,14	0,37	<b>0,58</b>	-0,03	0,00	-0,38	0,04	0,34	0,28	0,36	1	0,37	0,10	0,41	-0,22	<b>0,54</b>	-0,21	0,08	0,21	0,02	-0,16	0,44	-0,20	-0,11	0,02	0,33	0,44	-0,17	0,31	-0,01	0,00	0,41	0,32	0,37	0,41	-0,01	0,32	<b>0,61</b>	-0,07	0,28	0,37	0,16	0,09	0,21
Gd	<b>0,83</b>	0,25	0,09	-0,14	-0,10	<b>0,66</b>	-0,21	0,36	0,04	0,00	<b>0,98</b>	<b>0,97</b>	<b>0,99</b>	0,32	1	<b>-0,56</b>	<b>0,98</b>	0,18	<b>0,92</b>	0,18	<b>0,78</b>	0,46	-0,04	0,18	<b>0,95</b>	0,19	0,45	0,16	<b>0,72</b>	<b>0,95</b>	0,34	<b>-0,52</b>	-0,16	<b>0,62</b>	<b>0,97</b>	0,36	0,28	<b>0,97</b>	0,48	<b>0,89</b>	0,36	-0,10	-0,42	<b>0,97</b>	<b>0,80</b>	<b>0,62</b>	0,08
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,48	-0,23	-0,12	0,02	0,33	-0,37	0,16	-0,46	-0,20	0,03	<b>-0,51</b>	-0,46	0,18	-0,45	1	<b>-0,57</b>	0,04	-0,40	<b>-0,80</b>	<b>-0,51</b>	0,17	<b>-0,43</b>	0,06	-0,48	0,03	-0,40	0,21	-0,13	-0,47	-0,07	<b>0,54</b>	0,40	<b>-0,84</b>	<b>-0,53</b>	0,00	0,05	<b>-0,56</b>	-0,33	<b>-0,57</b>	0,38	-0,14	0,15	<b>-0,59</b>	<b>-0,60</b>	<b>-0,59</b>	0,13	
Ho	<b>0,85</b>	0,23	0,12	-0,15	-0,18	<b>0,65</b>	-0,15	0,43	0,06	0,05	<b>1,00</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	0,34	<b>0,98</b>	<b>-0,50</b>	1	0,16	<b>0,92</b>	0,21	<b>0,79</b>	0,43	0,03	0,13	<b>0,95</b>	0,16	0,37	0,08	<b>0,71</b>	<b>0,95</b>	0,28	-0,46	-0,18	<b>0,58</b>	<b>0,97</b>	0,27	0,22	<b>0,99</b>	<b>0,53</b>	<b>0,93</b>	0,28	-0,19	-0,46	<b>1,00</b>	<b>0,84</b>	<b>0,65</b>	-0,04
K	-0,15	<b>0,54</b>	0,29	0,29	0,29	-0,21	0,20	0,41	<b>0,86</b>	-0,25	-0,08	0,03	-0,06	-0,29	-0,01	0,25	-0,04	1	0,02	-0,21	0,49	<b>0,52</b>	0,12	<b>0,71</b>	0,05	0,33	<b>0,57</b>	0,16	0,11	0,08	<b>0,97</b>	0,13	<b>0,58</b>	-0,10	0,07	0,50	0,34	0,12	<b>0,84</b>	0,28	0,19	-0,03	0,43	0,13	0,44	-0,06	0,14
La	<b>0,70</b>	<b>0,24</b>	0,31	0,12	0,19	<b>0,87</b>	-0,15	0,19	-0,14	0,09	<b>0,82</b>	<b>0,77</b>	<b>0,84</b>	<b>0,88</b>	<b>0,84</b>	0,46	<b>0,82</b>	-0,21	1	0,12	<b>0,82</b>	0,37	-0,03	0,03	<b>0,98</b>	0,20	0,31	0,15	<b>0,65</b>	<b>0,98</b>	0,12	-0,39	-0,22	<b>0,53</b>	<b>0,96</b>	0,27	0,24	<b>0,94</b>	0,33	<b>0,74</b>	0,46	-0,27	-0,39	<b>0,90</b>	<b>0,59</b>	<b>0,50</b>	0,02
Li	0,36	-0,16	0,01	-0,29	-0,49	0,01	-0,44	0,24	0,07	-0,29	0,22	0,21	0,16	-0,19	0,16	<b>-0,75</b>	0,20	-0,25	0,15	1	0,09	-0,41	0,36	-0,37	0,15	-0,13	0,20	-0,08	-0,22	0,15	-0,20	-0,28	-0,43	<b>0,71</b>	0,17	-0,29	-0,16	0,23	0,01	0,16	<b>-0,58</b>	0,31	0,12	0,23	0,24	0,39	-0,37
Lu	<b>0,71</b>	0,42	0,00	-0,13	-0,22	0,39	-0,01	<b>0,70</b>	0,45	-0,01	<b>0,87</b>	<b>0,83</b>	<b>0,84</b>	0,08	<b>0,85</b>	-0,48	<b>0,88</b>	0,32	<b>0,55</b>	0,17	1	0,45	-0,04	0,31	<b>0,62</b>	0,06	0,41	0,09	<b>0,55</b>	<b>0,62</b>	<b>0,61</b>	-0,45	-0,04	0,34	<b>0,70</b>	0,33	0,12	<b>0,74</b>	<b>0,75</b>	<b>0,93</b>	0,14	-0,01	-0,45	<b>0,79</b>	<b>0,97</b>	<b>0,52</b>	-0,05
Mg	-0,08	<b>0,68</b>	<b>0,60</b>	<b>0,75</b>	<b>0,79</b>	<b>0,66</b>	0,19	0,02	0,19	0,06	0,09	0,09	0,16	0,36	0,17	0,07	0,12	0,25	0,49	-0,44	0,03	1	0,04	<b>0,65</b>	0,40	0,49	<b>0,57</b>	-0,04	<b>0,73</b>	0,40	<b>0,58</b>	0,09	<b>0,67</b>	0,08	0,39	<b>0,71</b>	<b>0,76</b>	0,37	0,49	0,47	0,29	-0,03	-0,14	0,42	0,42	0,34	<b>0,52</b>
Mn	0,05	<b>0,57</b>	0,36	<b>0,69</b>	0,43	0,35	0,09	<b>0,57</b>	<b>0,56</b>	-0,30	-0,05	-0,03	-0,05	-0,04	-0,09	-0,47	-0,03	0,22	0,09	0,18	0,11	0,45	1	0,19	-0,04	0,09	<b>0,50</b>	<b>-0,77</b>	-0,15	-0,01	0,09	0,31	0,30	0,35	-0,07	0,35	0,31	-0,01	0,36	0,07	-0,42	-0,19	0,19	0,02	0,09	0,10	0,32
Na	-0,27	<b>0,63</b>	0,33	<b>0,72</b>	0,50	-0,01	<b>0,60</b>	0,38	<b>0,79</b>	0,10	-0,09	0,01	-0,09	-0,17	-0,03	0,02	-0,04	<b>0,70</b>	-0,06	-0,29	0,24	<b>0,51</b>	<b>0,52</b>	1	0,09	<b>0,71</b>	0,47	-0,14	0,47	0,11	<b>0,71</b>	-0,05	<b>0,59</b>	0,04	0,12	0,50	<b>0,63</b>	0,07	<b>0,56</b>	0,22	0,08	0,08	-0,36	0,10	0,25	0,28	0,42
Nd	<b>0,77</b>	<b>0,34</b>	0,24	0,01	0,06	<b>0,84</b>	-0,17	0,31	-0,04	0,09	<b>0,94</b>	<b>0,91</b>	<b>0,96</b>	0,46	<b>0,95</b>	-0,41	<b>0,94</b>	-0,08	<b>0,93</b>	0,04	<b>0,74</b>	0,40	0,02	-0,02	1	0,20	0,34	0,14	<b>0,70</b>	<b>1,00</b>	0,16	-0,48	-0,21	<b>0,61</b>	<b>0,99</b>	0,27	0,21	<b>0,96</b>									

Tal como para Vila Flor e Baião, os comentários relativos à estatística bivariada das amostras de água subterrânea cingir-se-ão apenas a alguns analíticos. No caso de Cacia *esses* analíticos serão o Fe, os bicarbonatos, o Mn, os nitratos e os sulfatos. Assim, da observação do Quadro 4.32, constata-se que:

- A variável bicarbonatos correlaciona-se com as variáveis pH e potencial redox através do mesmo valor elevado (0,78), mas a diferença é que a correlação entre o  $\text{HCO}_3^-$  e o potencial redox é negativa;
- Os pares Mn vs. nitratos e Mn vs. potencial redox correlacionam-se mediante valores de coeficiente de correlação intermédios (0,50 para o primeiro e 0,53 para o segundo);
- O par  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  apresenta um coeficiente de correlação elevado, enquanto que os pares  $\text{NO}_3^-/\text{Cond}$  e  $\text{NO}_3^-/\text{TDS}$  apresentam coeficientes de correlação de 0,55 e 0,66, respectivamente;
- A variável sulfatos caracteriza-se por apresentar coeficientes de correlação intermédios com a condutividade (0,63) e elevados com o teor total de sólidos dissolvidos;
- Com um coeficiente de correlação de -0,89, o potencial redox está inversamente correlacionado com o pH;
- O par TDS/Cond apresenta um coeficiente de correlação muito elevado (0,92).

#### 4.3.3. Amostras de Água da Chuva

Novamente, no Anexo V são apresentados os resultados das análises efectuadas à amostra da água da chuva colhida na zona de Aveiro e nenhum comentário será realizado visto os resultados serem os esperados. Obteve-se um valor de pH de 7,0.

## Síntese Interpretativa

Os resultados obtidos nas amostras de sedimento colhidas em Cacia demonstram que, regra geral, os maiores teores em As encontram-se à superfície (nos primeiros 25cm de profundidade), o que levou a que neste estudo se tivessem seleccionado os solos em oposição aos sedimentos. Os teores em As não são muito elevados, apesar de na maioria das amostras estes superarem o valor proposto por Reimann & Caritat (1998).

No que respeita às águas subterrâneas, as concentrações em As medidas reflectem os teores medidos no material que constitui o aquífero, isto é, os teores em As para a maioria das amostras encontram-se abaixo do limite de detecção do método de análise. No que respeita à fácies hidroquímica, verifica-se a presença de águas do tipo sulfatada e cloretada (aniões) e calco-sódica ou sódico-cálcica (catiões).

## 4.4. Mamodeiro

### 4.4.1. Amostras de Sedimento

No Anexo III apresentam-se os resultados das análises referentes a 36 elementos realizadas em 14 amostras de sedimento colhidas em Mamodeiro. A primeira apreciação que se pode efectuar da análise dos resultados é que pelo menos 60% da totalidade das amostras apresenta teores em Ag, B, Cd, Hg, S, Se e W abaixo do limite de detecção do método de análise, pelo que estas variáveis não serão incluídas na apresentação dos resultados.

Na figura 4.15 apresenta-se a cartografia pontual dos teores de As nos sedimentos de Mamodeiro, cujos limites das classes de teores basearam-se dos valores dos percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 apresentados no Quadro 4.33.

Quadro 4.33 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de sedimento em Mamodeiro (n = 14 amostras).

Elemento	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	P 95	P 97,5
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,25	0,34	1,55	1,88	5,71	7,65	7,98

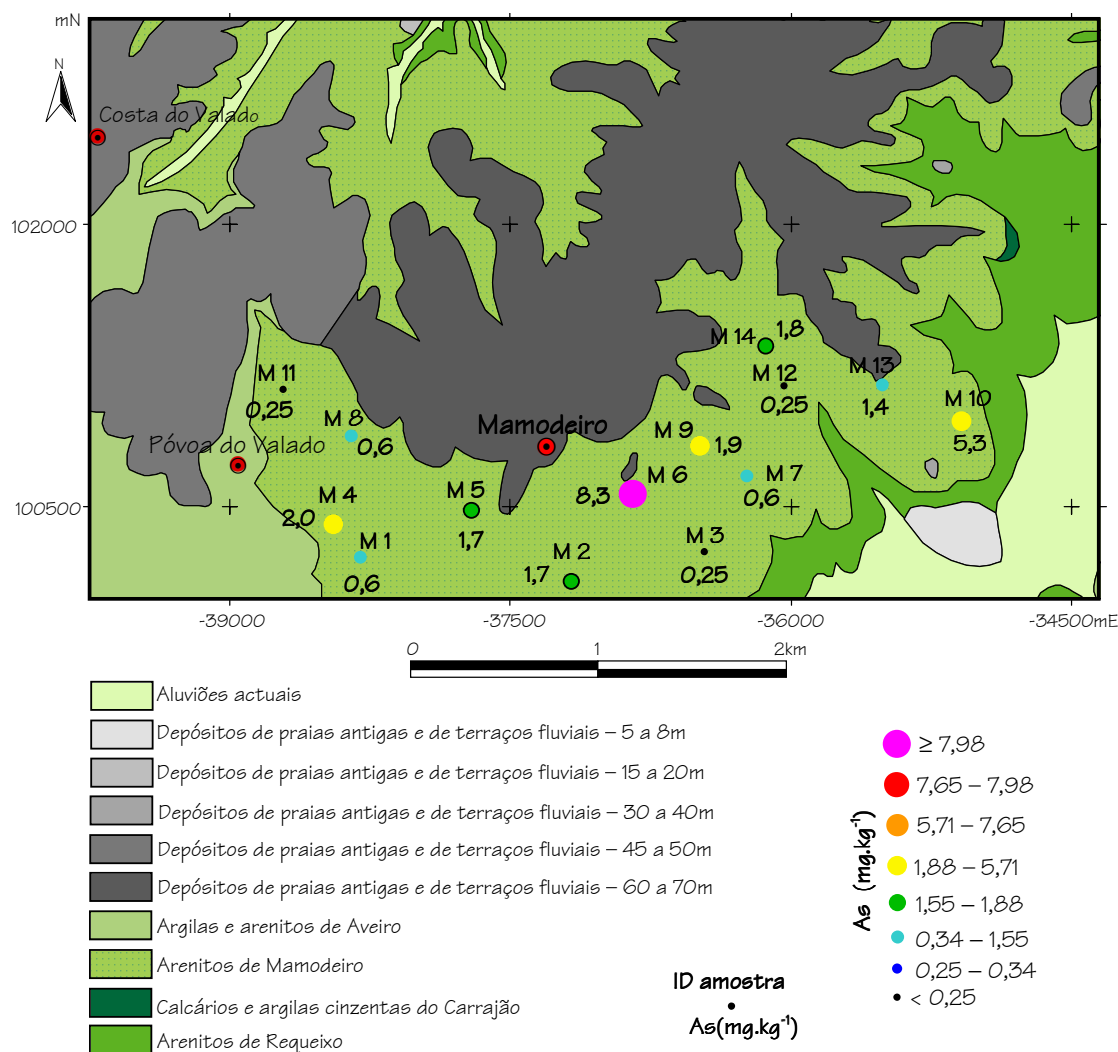


Figura 4.15 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de sedimento de Mamodeiro.

Da observação da figura 4.15, constata-se que a distribuição dos teores de As não tem qualquer tendência preferencial e que os valores são baixos.

#### 4.4.1.1. Análise Estatística Univariada

Os resultados do cálculo dos parâmetros estatísticos média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de Mamodeiro bem como os valores médios propostos por Reimann & Caritat (1998) são apresentados no Quadro 4.34. O cálculo mencionado englobou 29 variáveis, atribuídas aos elementos Al, As, Au, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, Tl, U, V e Zn.

Quadro 4.34 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de sedimento de Mamodeiro e teores médios propostos na bibliografia para arenitos (n = 14 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude	Valores bibliografia <sup>(a)</sup>
Al (%)	0,56	0,43	0,25	0,38	0,57	1,51	1,26	3,7
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,02	1,55	0,25	0,34	1,88	8,30	8,05	0,5
Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	4,9	1,2	0,3	0,8	1,6	50,9	50,2	0,5
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	18	12	7	10	15	104	97	300
Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,4	0,3	0,05
Ca (%)	0,17	0,02	0,01	0,01	0,02	2,2	2,19	1,3
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,5	0,4	0,1	0,2	0,6	1,1	1,0	0,3
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	3,7	3,2	1,1	2,1	5,0	8,5	7,4	35
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,9	1,5	0,2	0,7	2,4	6,5	6,3	2
Fe (%)	0,36	0,37	0,07	0,19	0,46	0,85	0,78	1
Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	2	2	1	1	2	4	3	8
K (%)	0,06	0,05	0,02	0,04	0,07	0,16	0,14	1,1
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	15	15	5	10	19	28	23	20
Mg (%)	0,05	0,04	0,01	0,01	0,07	0,13	0,12	0,7
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	13	14	1	4	18	38	37	100
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,14	0,10	0,05	0,05	0,10	0,60	0,55	0,3
Na (%)	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,008	0,006	1,7
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,2	0,9	0,3	0,5	1,5	3,8	3,5	2
P (%)	0,004	0,004	0,002	0,003	0,004	0,005	0,003	0,003
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	5,3	5,5	2,3	3,4	6,1	10,3	8,0	10
Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,10	0,10	0,05	0,05	0,10	0,40	0,35	0,05
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,7	0,6	0,2	0,3	1,0	1,6	1,4	3
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	5	3	1	2	5	35	34	100
Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	8	7	2	5	10	15	13	5
Ti (%)	0,003	0,003	0,001	0,001	0,004	0,011	0,010	0,15
Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,11	0,10	0,05	0,10	0,10	0,20	0,15	0,4
U (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,9	1,3	1,0	1,1	2,2	5,4	4,4	1,3
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	5	5	1	2	7	11	10	20
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	3	2	1	2	5	6	5	20

<sup>(a)</sup>Reimann & Caritat (1998).

Da análise do Quadro 4.34 e dos resultados apresentados no Anexo III, é possível afirmar que:

- Relativamente ao As, verificamos que a sua concentração varia entre um mínimo de 0,25 mg.kg<sup>-1</sup> e um máximo de 8,3 mg.kg<sup>-1</sup>. Reimann & Caritat (1998) mencionam um valor médio nos arenitos de 0,5 mg.kg<sup>-1</sup>, o que significa que em Mamodeiro

existem amostras com teores acima do proposto por aqueles autores. Observando mais atentamente os dados, verifica-se que 10 das 14 amostras (71%) apresentam teores entre 0,6 e 8,3 mg.kg<sup>-1</sup>;

- As variáveis pertencentes ao grupo dos elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg e Na) apresentam teores médios inferiores aos propostos por Reimann & Caritat. Contudo, no caso do Ca existe uma amostra (M 10) que ao apresentar um teor de 2,2% ultrapassa o valor médio proposto pelos autores supracitados (1,3%);
- Quanto aos elementos menores Mn, P e Ti, conclui-se que relativamente ao Mn e ao Ti todas as amostras apresentam teores inferiores aos 100 mg.kg<sup>-1</sup> Mn e 1,5% Ti considerados como valores médios em arenitos. Para o P, somente uma amostra (M 7) é que não apresenta um teor maior ou igual ao valor médio proposto pelos autores acima referidos;
- As restantes variáveis englobam-se no conjunto de elementos traço e a comparação entre os teores obtidos e os propostos por Reimann & Caritat (1998) permite afirmar que nos casos dos elementos Ba, Cr, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Sr, Tl, V e Zn os teores médios são inferiores aos referenciados pelos autores supracitados. O Au, o Bi, o Sb, o Th e o U são elementos cuja média aritmética supera os teores médios propostos no Quadro 4.34, e no caso do Bi todas as amostras superam os 0,05 mg.kg<sup>-1</sup>. Os restantes elementos apresentam concentrações médias semelhantes ao que Reimann & Caritat (1998) consideram com valor médio, apesar de, por vezes, algumas amostras terem concentrações em determinados elementos acima do mencionado no quadro anterior (casos do Cu e Co);

A análise conjugada dos parâmetros estatísticos apresentados no Quadro 4.34 permite afirmar o seguinte:

- Os elementos Al, As, Au, Ba, Ca, Fe e Sr são os que apresentam maiores diferenciais entre a média e a mediana (média > mediana), o que faz pressupor a presença de valores anómalos com teores elevados. Os restantes analíticos

apresentam valores semelhantes para os dois estatísticos atrás referidos, significando uma distribuição de dados aproximadamente simétrica;

- São verificadas amplitudes elevadas para os elementos Au, Ba, Ca, La, Mg e Sr. Estes valores indicam uma dispersão de dados mais forte para os elementos em causa.

No Quadro 4.35 estão referenciados os valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria da matriz de dados referente aos sedimentos de Mamodeiro.

**Quadro 4.35 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de sedimento de Mamodeiro (n = 14 amostras).**

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al (%)	59	0,32	0,19	2,34
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	126	2,55	1,54	1,98
Au (μg.kg <sup>-1</sup> )	273	13,3	0,8	3,70
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	135	25	5	3,66
Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	48	0,10	0,20	0,61
Ca (%)	338	0,58	0,01	3,74
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	63	0,29	0,40	1,00
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	62	2,3	2,9	0,98
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	88	1,7	1,7	1,73
Fe (%)	61	0,22	0,27	0,68
Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	55	1,0	1,0	1,07
K (%)	60	0,03	0,03	2,13
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	48	7,0	9,0	0,42
Mg (%)	80	0,04	0,06	0,86
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	83	11	14	0,94
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	104	0,15	0,05	2,66
Na (%)	56	0,002	0,001	1,88
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	87	1,0	1,0	1,69
P (%)	25	0,001	0,001	-0,04
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	47	2,5	2,7	0,75
Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	86	0,09	0,05	3,25
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	65	0,46	0,70	0,85

Quadro 4.35 (continuação) – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de sedimento de Mamodeiro (n = 14 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	167	9,0	3,0	3,52
Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	53	4,1	5,3	0,53
Ti (%)	89	0,003	0,003	2,11
Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	47	0,05	0,00	0,90
U (mg.kg <sup>-1</sup> )	63	1,2	1,1	2,23
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	66	3,1	5,0	0,56
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	58	1,8	3,0	0,80

Observando o Quadro 4.35 nota-se que:

- Os coeficientes de variação superiores a 100% dizem respeito aos elementos As, Au, Ba, Ca, Mo e Sr, pelo que estes elementos são os que apresentam maior variabilidade de dados em torno da média. Os restantes elementos apresentam valores de coeficiente de variação um pouco mais baixos, mas ainda assim elevados, já que o menor valor calculado percente ao P, com 25%;
- Por ordem decrescente de variabilidade em torno da média, os elementos ordenam-se da seguinte forma: Ca > Au > Sr > Ba > As > Mo > Ti > Cu > Ni > Sb > Mn > Mg > V > Sc > U, Co > Cr > Fe > K > Al > Zn > Na > Ga > Th > La > Bi > Tl, Pb > P;
- Os valores dos intervalos interquartil mais elevados dizem respeito aos elementos Ca, Fe, K e Mg, Mn, Ti, pelo que estes elementos demonstram grande variabilidade de dados em torno da média;
- Os coeficientes de assimetria superiores a 3 pertencem às variáveis Au, Ba, Ca, Sb e Sr, entre 2 e 3 aos elementos Al, K, Mo e U e entre 1 e 2 aos analíticos As, Cu, Na e Ni. Todos estes elementos distinguem-se dos restantes por apresentarem uma maior dispersão de dados nos elevados teores.



#### 4.4.1.2. Análise Estatística Bivariada

No Quadro 4.36 apresentam-se os coeficientes de correlação de Pearson (a azul) e de Spearman (a vermelho) para as 29 variáveis das amostras de Mamodeiro. A negrito apresentam-se os coeficientes de correlação superiores a 0,50. Tal como tem vindo a ser habitual, coeficientes de correlação entre 0,50 e 0,70 serão denominados de intermédios, entre 0,71 e 0,85 terão a designação de elevados e maiores ou iguais a 0,86 serão classificados como muito elevados. A observação do Quadro 4.36 permite constatar que:

- A variável Al correlaciona-se através de coeficientes intermédios com as variáveis Bi, Fe, La, Ni V e Zn. Coeficientes elevados são observáveis para os pares B/Co, B/Cr, B/Ga, B/Th e B/Tl;
- As vs. Fe, Pb e V têm uma correlação intermédia e As vs. Sb um coeficiente de correlação muito elevado, que pode ser explicado pelo facto de ambos os elementos pertecerem ao 15º grupo do quadro periódico (Foregs Atlas, 2007 – W 42);
- Relativamente à variável Au, esta correlaciona-se linear e inversamente através de coeficientes intermédios com as variáveis Ba, K e Mg;
- Os pares Ba/Cu, Ba/K e Ba/Tl apresentam coeficientes de correlação intermédios;
- Valores do coeficiente de correlação entre 0,50 e 0,70 foram calculados para as associações Bi/Cr, Bi/Mo e Bi/Tl, enquanto que valores entre 0,71 e 0,85 dizem respeito aos pares Bi/Ga, Bi/La e Bi/Th;
- A variável Ca correlaciona-se com as variáveis Na, Sr e V (com valores negativos). Em todos os casos as correlações são intermédias;
- A variável Co caracteriza-se por apresentar valores intermédios de coeficiente de correlação com as variáveis Cr, Fe, Ga, La, Mg, Na, Th e Zn. Com as variáveis K, Mn e Tl o Co correlaciona-se através de valores elevados, enquanto que o par Co/Ni apresenta coeficientes de correlação muito elevados. Para além de ambos serem elementos siderófilos, o Ni e o Co fazem parte do grupo de elementos de transição, o que poderá justificar a forte correlação observada (Foregs Atlas, 2007 – W 30);

Quadro 4.36 – Coeficientes de correlação de Spearman (vermelho) e Pearson (azul) para as amostras sedimento de Mamodeiro (n = 14 amostras)

	Al	As	Au	Ba	Bi	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Sc	Sr	Th	Ti	Tl	U	V	Zn
Al	1	0,27	-0,26	0,24	0,67	-0,02	0,72	0,81	0,02	0,69	0,75	0,49	0,70	0,44	0,41	0,44	0,36	0,63	0,37	0,41	0,27	0,49	0,19	0,76	0,47	0,71	0,30	0,64	0,59
As	-0,05	1	0,10	0,04	-0,07	-0,23	0,19	0,32	0,17	0,70	0,23	-0,12	-0,15	-0,18	0,35	0,24	0,06	0,13	0,15	0,75	0,87	0,48	0,06	-0,07	0,35	0,18	0,13	0,59	0,37
Au	-0,03	-0,02	1	-0,51	-0,26	-0,17	-0,49	-0,19	-0,23	-0,16	-0,31	-0,54	-0,38	-0,57	-0,39	-0,17	-0,31	-0,37	0,00	0,09	0,09	-0,23	-0,30	-0,36	0,21	-0,41	-0,23	-0,08	-0,11
Ba	0,04	-0,18	-0,10	1	0,20	-0,13	0,47	0,04	0,60	0,05	0,02	0,53	0,22	0,45	0,16	0,03	0,33	0,17	0,07	-0,02	-0,04	0,31	0,45	0,20	-0,09	0,63	0,27	0,11	0,13
Bi	0,68	-0,34	-0,30	0,31	1	0,08	0,46	0,62	0,09	0,42	0,74	0,38	0,75	0,39	0,29	0,53	0,32	0,46	0,19	0,22	-0,16	0,34	0,02	0,78	0,16	0,68	0,45	0,48	0,20
Ca	-0,12	0,59	-0,05	-0,08	-0,29	1	0,14	0,04	0,45	-0,37	-0,15	0,41	0,13	0,49	0,48	0,35	0,64	0,26	0,24	-0,25	-0,42	-0,14	0,59	0,12	-0,32	-0,21	-0,01	-0,51	0,01
Co	0,81	-0,18	0,10	0,47	0,61	-0,15	1	0,66	0,23	0,51	0,53	0,76	0,54	0,67	0,76	0,45	0,60	0,87	0,31	0,07	0,14	0,17	0,15	0,53	0,43	0,74	0,18	0,41	0,68
Cr	0,74	-0,08	-0,05	0,52	0,77	-0,12	0,79	1	-0,11	0,73	0,86	0,20	0,53	0,17	0,58	0,69	0,25	0,74	-0,05	0,27	0,42	0,60	-0,09	0,61	0,64	0,68	0,31	0,73	0,35
Cu	0,01	0,58	-0,16	0,22	-0,08	0,04	0,05	-0,06	1	-0,14	-0,30	0,41	0,20	0,50	0,35	0,28	0,54	0,10	0,33	0,24	-0,07	0,17	0,73	0,22	-0,48	0,22	0,47	-0,21	0,02
Fe	0,56	0,22	-0,01	-0,15	0,48	-0,07	0,45	0,56	-0,09	1	0,79	0,06	0,27	-0,07	0,35	0,30	-0,08	0,41	0,13	0,65	0,77	0,61	-0,24	0,39	0,56	0,62	0,29	0,95	0,38
Ga	0,75	-0,17	-0,22	0,07	0,82	-0,23	0,60	0,82	-0,26	0,77	1	0,20	0,47	0,08	0,31	0,40	0,03	0,50	-0,03	0,27	0,34	0,59	-0,24	0,56	0,51	0,70	0,22	0,81	0,24
K	0,82	-0,22	-0,09	0,14	0,60	-0,06	0,79	0,52	0,12	0,21	0,51	1	0,47	0,90	0,51	0,14	0,77	0,55	0,49	-0,14	-0,28	-0,12	0,51	0,42	-0,03	0,43	-0,06	-0,05	0,62
La	0,76	-0,35	-0,03	0,36	0,74	-0,39	0,71	0,68	0,03	0,26	0,53	0,59	1	0,68	0,40	0,61	0,45	0,62	0,31	0,27	-0,16	0,13	0,17	0,96	-0,01	0,51	0,55	0,25	0,41
Mg	0,73	-0,28	-0,09	0,37	0,55	-0,12	0,78	0,47	0,20	0,00	0,30	0,88	0,79	1	0,58	0,37	0,85	0,61	0,47	-0,06	-0,36	-0,18	0,56	0,59	-0,19	0,30	0,15	-0,20	0,60
Mn	0,70	0,04	0,04	0,46	0,54	0,11	0,88	0,76	0,10	0,33	0,48	0,68	0,61	0,69	1	0,75	0,74	0,87	0,16	0,12	0,19	0,10	0,21	0,36	0,31	0,35	0,19	0,20	0,56
Mo	0,34	-0,15	-0,11	0,88	0,54	-0,07	0,64	0,74	0,16	-0,02	0,31	0,37	0,58	0,54	0,74	1	0,55	0,74	-0,09	0,24	0,15	0,34	0,14	0,62	0,25	0,37	0,55	0,27	0,27
Na	0,68	-0,07	-0,08	0,58	0,60	0,11	0,82	0,72	0,17	0,08	0,43	0,80	0,61	0,81	0,88	0,80	1	0,64	0,38	-0,05	-0,25	-0,10	0,63	0,37	0,02	0,19	0,02	-0,21	0,64
Ni	0,64	-0,21	0,04	0,71	0,62	-0,13	0,90	0,85	0,04	0,23	0,50	0,63	0,70	0,71	0,92	0,90	0,89	1	0,07	-0,01	0,12	0,09	0,03	0,59	0,50	0,53	0,24	0,32	0,63
P	0,53	-0,03	0,08	-0,19	0,26	0,09	0,33	0,05	0,11	0,16	0,10	0,51	0,40	0,55	0,24	-0,10	0,29	0,12	1	0,46	-0,13	-0,22	0,39	0,28	-0,25	0,11	0,03	-0,07	0,50
Pb	0,53	0,63	0,01	-0,30	0,22	0,03	0,17	0,26	0,47	0,53	0,34	0,20	0,27	0,13	0,22	-0,09	0,14	0,04	0,41	1	0,64	0,44	0,10	0,35	-0,02	0,23	0,47	0,56	0,25
Sb	-0,06	0,79	-0,01	-0,14	-0,27	-0,02	-0,17	-0,05	0,69	0,25	-0,08	-0,28	-0,20	-0,32	-0,10	-0,14	-0,22	-0,20	-0,22	0,68	1	0,57	-0,18	-0,04	0,45	0,20	0,15	0,72	0,20
Sc	0,22	0,44	-0,23	0,27	0,33	-0,07	0,10	0,54	0,37	0,45	0,49	-0,07	0,15	-0,15	0,08	0,29	0,12	0,17	-0,31	0,51	0,63	1	0,22	0,30	0,23	0,57	0,47	0,66	-0,17
Sr	-0,05	0,57	-0,08	0,02	-0,23	0,98	-0,07	-0,07	0,11	-0,11	-0,22	0,03	-0,30	0,01	0,16	0,03	0,23	-0,04	0,16	0,06	-0,03	-0,04	1	0,20	-0,43	0,03	0,17	-0,36	0,15
Th	0,78	-0,30	-0,07	0,38	0,77	-0,35	0,71	0,76	0,02	0,32	0,61	0,58	0,98	0,74	0,62	0,62	0,62	0,73	0,31	0,27	-0,16	0,26	-0,26	1	0,01	0,60	0,66	0,36	0,32
Ti	-0,04	-0,02	0,31	-0,01	0,03	-0,01	0,18	0,18	-0,41	0,36	0,21	-0,12	-0,13	-0,23	0,19	-0,03	-0,05	0,14	-0,27	-0,12	-0,06	-0,08	-0,09	-0,16	1	0,33	-0,21	0,62	0,44
Tl	0,59	-0,17	-0,08	0,53	0,76	-0,33	0,77	0,80	0,12	0,64	0,72	0,52	0,56	0,44	0,60	0,60	0,59	0,72	0,15	0,22	-0,01	0,45	-0,26	0,60	0,10	1	0,49	0,67	0,23
U	0,04	0,55	-0,18	0,15	0,06	-0,19	0,01	0,15	0,72	0,28	0,04	-0,18	0,13	-0,09	0,11	0,20	-0,02	0,08	-0,11	0,60	0,82	0,61	-0,17	0,17	-0,29	0,30	1	0,28	-0,20
V	0,41	0,13	-0,05	-0,14	0,49	-0,26	0,27	0,52	-0,13	0,93	0,77	0,02	0,23	-0,17	0,13	-0,06	-0,09	0,11	-0,06	0,47	0,31	0,58	-0,31	0,29	0,42	0,56	0,30	1	0,24
Zn	0,66	-0,06	0,47	-0,14	0,23	0,00	0,66	0,35	-0,21	0,37	0,31	0,57	0,47	0,53	0,58	0,06	0,42	0,44	0,48	0,29	-0,17	-0,28	0,02	0,39	0,48	0,21	-0,30	0,20	1

- São verificadas correlações intermédias para a variável Cr vs. La, Mn, Mo, Sc, Th, Ti e Tl e correlações elevadas para os pares Cr/Fe, Cr/Ni, e Cr/V. O par Cr/Ga apresenta um coeficiente de correlação muito elevado;
- A variável Cu apresenta coeficientes de correlação acima de 0,50 com 3 variáveis. Com as variáveis Mg e Na, os valores do estatístico em questão são intermédios e com a variável Sr aquele parâmetro tem um valor elevado;
- Fe/Pb, Fe/Sc, Fe/Ti e Fe/Tl apresentam valores intermédios para o coeficiente de correlação, enquanto que Fe/Ga e Fe/Sb caracterizam-se por estarem correlacionados através de coeficientes elevados. Já o par Fe/V apresenta uma correlação muito elevada. Existem 3 possíveis justificações para esta associação: o Fe e o V pertencem ao mesmo conjunto de elementos de transição no quadro periódico, o V pode ser um elemento traço nas micas e pode existir adsorção de V pelos óxidos de Fe (Foregs Atlas, 2007 – W 40);
- A variável Ga correlaciona-se com as variáveis Sc, Th, Ti e Tl através de coeficientes intermédios e com a variável V através de um coeficiente de correlação elevado;
- Os pares K/Mn, K/Ni, K/Sr e K/Zn caracterizam-se por apresentar coeficientes de correlação intermédios, enquanto que K vs. Na apresenta valores elevados para o estatístico em causa. As variáveis K e Mg estão correlacionadas através de um coeficiente muito elevado, provavelmente derivado da presença de micas;
- Os coeficientes de correlação da variável La vs. Mg, Mo, Ni, Tl e U apresentam valores intermédios, mas a associação La/Th caracteriza-se por um valor muito elevado desse mesmo parâmetro;
- Verificam-se coeficientes de correlação intermédios para as associações Mg/Mn, Mg/Ni, Mg/Sr, Mg/Th e Mg/Zn, enquanto que o par Mg/Na apresenta um coeficiente de correlação elevado;
- A variável Mn apresenta coeficientes de correlação acima de 0,50 com 4 variáveis. Com a variável Zn a correlação é intermédia, com as variáveis Mo e Na os valores

do coeficiente de correlação são elevados e com a variável Ni o parâmetro estatístico em questão é superior a 0,86 (muito elevado). Este valor pode derivar do forte grau de associação que os óxidos de Mn apresentam para com os metais de transição, onde se engloba o Ni (Foregs Atlas, 2007 – W 38);

- A variável Na caracteriza-se por apresentar coeficientes de correlação intermédios com as variáveis Na, Sr e Zn;
- Relativamente à variável Ni, os coeficientes de correlação entre este metal e as variáveis Th, Ti, Tl e Zn são também intermédios;
- A variável P correlaciona-se, através de coeficientes intermédios, com a variável Zn;
- São verificados coeficientes de correlação intermédios para os pares Pb/Sb e Pb/V;
- Sc/Tl e Sc/V também se correlacionam através de coeficientes entre 0,50 e 0,70;
- A variável Sr não apresenta qualquer tipo de correlação com as outras variáveis, para além das já mencionadas;
- Th vs. Tl e Th vs. U apresentam coeficientes de correlação intermédios;
- A associação Ti/V caracteriza-se por apresentar um coeficiente de correlação intermédio;
- A variável Tl só se correlaciona com a variável V, através de um coeficiente intermédio.

Os sedimentos de Mamodeiro caracterizam-se por apresentarem um número de correlações significativas (acima de 0,50) inferior ao que tem sido habitual. Para além deste facto, existe um número muito elevado de correlações entre elementos que apresenta valores baixos, o que pode ser justificado pela constituição mineralógica desta litologia, que se resume, basicamente, a quartzo, feldspato potássico, filossilicatos e dolomite (os minerais acessórios são a plagioclase e a calcite, sendo a goetite muito comum). A caulinite, esmectite e ilite compõem a fracção argilosa, que, como já foi mencionado, pode ser o factor responsável por várias associações verificadas.

Não existe um número muito elevado de associações de variáveis com coeficientes de correlação muito elevados ( $\geq 0,86$ ). No total foram identificadas 7 associações cujos pares de variáveis são altamente correlacionáveis, nomeadamente:

- o As/Sb – Pertencem ao 15º grupo do quadro periódico;
- o Co/Ni – Para além de serem elementos siderófilos, ambos pertencem ao mesmo grupo de elementos de transição;
- o Cr/Ga – Sem explicação aparente;
- o Fe/V – Ambos pertencem ao mesmo grupo de elementos de transição, o V pode ser um elemento traço nas micas e os óxidos de Fe têm a capacidade de adsorver V;
- o K/Mg – Presença de micas;
- o La/Th – Sem explicação aparente;
- o Mn/Ni – Os óxidos de Mn têm um elevado grau de associação com os metais de transição, onde se inclui o Ni.

#### 4.4.2. Amostras de Água Subterrânea

Os resultados relativos aos teores dos elementos analisados para as amostras de água subterrânea podem ser observados no Anexo IV, sendo possível constatar que para os analíticos Ag, Au, Bi, Cd, Cr, Eu, Ga, Ge, Hf, Hg, Ho, In, Ir, Lu, Nb,  $\text{NO}_2^-$ , Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sn, Ta, Te, Th, Ti e Tm mais de 60% das amostras apresentam teores abaixo do limite de detecção do método de análise. Relativamente ao As, os teores medidos não ultrapassam os  $0,7 \mu\text{g.l}^{-1}$ , pelo que não será realizada a cartografia dos teores nem a especiação deste elemento neste meio amostral.

No Quadro 4.37 apresentam-se os valores medidos para os parâmetros pH, temperatura, condutividade, potencial redox referenciado, oxigénio dissolvido, total de sólidos dissolvidos (TDS) e o balanço iónico, calculado com base na equação 4.2.

**Quadro 4.37 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Mamodeiro.**

Amostra	pH	Temperatura (°C)	Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Potencial redox (mV)	O <sub>2</sub> dissolvido ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	TDS ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Balanço iónico (%)
M AG 1	6,4	10,3	477	516	3,79	353	5,7
M AG 2	7,4	10,4	373	476	8,79	252	3,1
M AG 3	6,4	12,3	840	460	ND	498	1,9
M AG 4	6,3	13,3	693	487	ND	449	6,6
M AG 5	5,5	12,0	282	549	8,32	216	-3,5
M AG 6	6,6	11,1	279	490	7,56	196	3,4

ND – Não determinado,

A análise dos resultados dos Quadro 4.37 permite constatar que os valores de pH destacam duas amostras (M AG 2 e M AG 5) que apresentam valores distintos das restantes amostras (7,4 e 5,5, respectivamente). Este facto pode estar associado às diferenças litológicas, pois como é mencionado no capítulo referente ao enquadramento geológico, os arenitos de Mamodeiro exibem diferentes níveis com características litológicas um pouco diferenciadas.

Os valores da condutividade também apresentam alguma variação. A amostra M AG 3 apresenta um valor para este parâmetro muito mais elevado que as restantes amostras. Os valores de TDS estão de acordo com os da condutividade. Os valores obtidos no balanço iónico (calculado através da equação 4.2), permitem uma vez mais considerar que os erros das análises são aceitáveis, já que Custodio & Llamas (1976) propõem erros entre 8 e 10% para amostras com condutividades entre 500 e 200  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e entre 8 e 4% para condutividades entre 500 e 2000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

A figura 4.16 apresenta o digrama de Piper onde estão representadas as amostras de água subterrânea de Mamodeiro. Da sua observação, conclui-se que, apesar de agrupadas, as amostras exibem diferentes fácies hidroquímicas, sendo que as amostras de água subterrânea colhidas em Mamodeiro podem ter características sulfatadas e/ou cloretadas cálcicas e/ou magnesianas. Os diferentes níveis existentes com também diferentes características litológicas podem originar as diferenças registadas na fácies hidroquímica das amostras de água subterrânea de Mamodeiro.

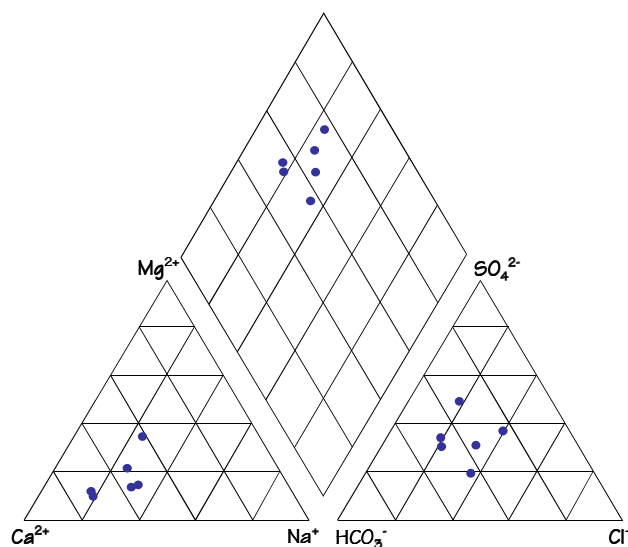


Figura 4.16 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Mamodeiro.

#### 4.4.2.1. Análise Estatística Univariada

Os parâmetros estatísticos média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude relativos às 47 variáveis em estudo (teores em Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Fe, Gd,  $\text{HCO}_3^-$ , K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni,  $\text{NO}_3^-$ , P, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Si, Sm,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Sr, Tb, Tl, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr) são apresentados no Quadro 4.38.

Quadro 4.38 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Mamodeiro (n = 6 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Al ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	103	27	6	6	50	501	495
As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,56	0,60	0,25	0,53	0,68	0,70	0,45
B ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	41	17	14	17	68	110	96
Ba ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	73	71	26	40	107	122	95
Be ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1,62	0,11	0,03	0,03	2,77	6,68	6,66
Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	191	182	82	159	232	309	227
Ca ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	51,3	45,9	28,9	39,0	61,7	86,6	57,7
Ce ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,44	0,19	0,05	0,05	0,65	1,51	1,46
Cl ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	32	32	13	21	44	50	37
Co ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,38	0,09	0,05	0,05	0,15	1,87	1,82
Cs ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,18	0,09	0,05	0,07	0,15	0,61	0,56
Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	5,0	3,1	1,5	2,3	3,5	16,7	15,2
Dy ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,06	0,05	0,01	0,02	0,08	0,17	0,16

Quadro 4.38 (continuação) – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Mamodeiro (n = 6 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Er ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,035	0,030	0,005	0,010	0,030	0,100	0,095
Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	13	5	5	5	10	50	45
Gd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,10	0,09	0,02	0,04	0,12	0,23	0,21
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	76	64	30	55	83	158	128
K (mg.l <sup>-1</sup> )	10,2	2,7	1,6	1,9	23,4	29,0	27,4
La ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,30	0,18	0,04	0,05	0,44	0,91	0,87
Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	3,3	3,4	0,5	0,7	4,8	7,3	6,8
Mg (mg.l <sup>-1</sup> )	10,9	7,1	4,3	4,4	20,9	21,5	17,2
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	25,6	4,9	0,2	1,2	67,5	75,2	75,0
Mo ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,10	0,10	0,05	0,05	0,10	0,20	0,15
Na (mg.l <sup>-1</sup> )	26,2	24,2	10,0	14,6	38,3	46,1	36,1
Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,37	0,34	0,05	0,12	0,49	0,74	0,69
Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,50	0,30	0,10	0,10	0,40	1,80	1,70
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	63	45	11	25	118	132	121
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	40	41	20	37	45	56	36
Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,30	0,30	0,10	0,10	0,30	0,70	0,60
Pr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,07	0,06	0,01	0,03	0,12	0,14	0,13
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	20	8	6	6	34	57	51
Sb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,121	0,110	0,025	0,080	0,190	0,210	0,185
Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1,3	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	1,0
Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,89	0,95	0,25	0,60	1,10	1,50	1,25
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	5170	5574	3417	4076	5976	6400	2983
Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,08	0,08	0,01	0,04	0,10	0,18	0,17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	68	43	20	39	61	201	181
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	155	133	55	108	215	285	230
Tb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,013	0,010	0,005	0,005	0,020	0,030	0,025
Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,058	0,045	0,005	0,020	0,080	0,150	0,145
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,55	0,24	0,10	0,16	1,17	1,41	1,31
V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,48	0,50	0,10	0,30	0,70	0,80	0,70
W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,03	0,03	0,01	0,01	0,03	0,07	0,06
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,47	0,31	0,05	0,13	0,61	1,44	1,39
Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,030	0,020	0,005	0,010	0,020	0,110	0,11
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	16	15	3	5	18	42	39
Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,13	0,04	0,01	0,02	0,11	0,57	0,56

A observação dos dados apresentados no Quadro 4.38 permite afirmar que:



- Os analíticos Al, B, Be, Br, Ca, Ce, Co, Cs, Fe,  $\text{HCO}_3^-$ , K, La, Mg, Mn, Na,  $\text{NO}_3^-$ , Rb,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Sr, U, Y e Zr apresentam as maiores diferenças entre os valores da média e da mediana (média > mediana), o que faz pressupor que algumas amostras apresentam teores mais elevados;
- Já no caso do Si, o valor da média é inferior ao da mediana, pressupondo a presença de amostras com valores baixos;
- Para as restantes variáveis, os valores da média e da mediana são semelhantes, mostrando que a distribuição é aproximadamente simétrica;
- São observados valores de amplitude elevados para as variáveis Al, B, Ba, Be, Br, Ca, Ce, Co, Cu, Er, Fe, Gd,  $\text{HCO}_3^-$ , K, Mg, Mo, Na,  $\text{NO}_3^-$ , Rb, Si,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Sr, U, Y e Zn, o que indica uma dispersão de dados mais forte.

Os parâmetros estatísticos coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria estão indicados no Quadro 4.39, e da sua análise é possível afirmar que:

Quadro 4.39 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Mamodeiro (n = 6 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	191	196	44	2,39
As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	30	0,17	0,15	-1,48
B ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	98	40	51	1,42
Ba ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	53	38	67	0,10
Be ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	167	2,7	2,7	1,76
Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	40	76	73	0,27
Ca ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	40	20,5	22,6	1,07
Ce ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	131	0,57	0,60	1,73
Cl <sup>-</sup> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	44	14	23	-0,02
Co ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	191	0,73	0,10	2,43
Cs ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	123	0,22	0,08	2,32
Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	115	5,8	1,2	2,36
Dy ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	94	0,06	0,06	1,37

Quadro 4.39 (continuação) – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Mamodeiro (n = 6 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Er ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	106	0,03	0,02	1,98
Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	136	18	5	2,39
Gd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	76	0,08	0,08	1,12
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	58	44	28	1,61
K (mg.l <sup>-1</sup> )	122	12,5	21,5	1,05
La ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	112	0,33	0,39	1,55
Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	77	2,6	4,1	0,44
Mg (mg.l <sup>-1</sup> )	75	8,2	16,5	0,77
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	139	36	66	0,97
Mo ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	55	0,0548	0,0500	1,37
Na (mg.l <sup>-1</sup> )	53	13,9	23,7	0,39
Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	73	0,25	0,37	0,48
Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	130	0,65	0,30	2,26
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	81	51	93	0,66
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	30	12	8	-0,63
Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	73	0,22	0,20	1,37
Pr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	73	0,05	0,09	0,41
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	107	21	28	1,42
Sb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	58	0,07	0,11	0,05
Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	39	0,51	1,00	0,97
Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	48	0,43	0,50	-0,20
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	23	1167	1900	-0,77
Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	73	0,06	0,06	0,91
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	98	67	22	2,24
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	54	83	107	0,64
Tb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	74	0,009	0,015	1,17
Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	92	0,05	0,06	1,19
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	105	0,58	1,01	0,99
V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	55	0,26	0,40	-0,32
W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	79	0,02	0,02	1,61
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	110	0,52	0,48	1,64
Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	127	0,04	0,01	2,30
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	86	14	13	1,47
Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	168	0,22	0,09	2,31

- Os elementos Al, Be, Ce, Co, Cs, Cu, Er, Fe, K, La, Mn, Ni, Rb, U, Y, Yb e Zr caracterizam-se por apresentar coeficientes de variação acima de 100%. Este facto indica uma dispersão de dados muito elevada. Os restantes analíticos, apesar de apresentarem coeficientes de variação mais baixos, caracterizam-se ainda por uma forte dispersão dos seus dados, já que o menor coeficiente de variação calculado foi de 23%;
- Os intervalos interquartil com valores mais elevados dizem respeito às variáveis Al, Ba, Ca, K, Mo, Na,  $\text{NO}_3^-$ , Si e Sr, o que indica que estas variáveis apresentam uma maior variabilidade de dados em torno da média;
- Relativamente ao coeficiente de assimetria, as variáveis Al, B, Be, Ca, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Fe, Gd,  $\text{HCO}_3^-$ , K, La, Mo, Ni, Pb, Rb,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Tb, Tl, W, Y, Yb, Zn e Zr apresentam valores para o estatístico em questão superiores a 1 (superiores a 2 nos casos dos analíticos Al, Co, Cs, Cu, Fe, Ni,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Yb e Zr). Nestes casos, verifica-se que na matriz de dados as amostras com teores mais elevados apresentam maior dispersão. As variáveis As, Cl, P, Se, Si e V apresentam coeficientes de assimetria negativos (o do As atinge quase o valor de -1,5), o que demonstra que para essas variáveis a maior dispersão dá-se nos baixos teores.

#### 4.4.2.2. Análise Estatística Bivariada

O Quadro 4.40 representa a matriz de correlação das 48 variáveis em estudo relativas às amostras de água subterrânea pertencentes a Mamodeiro. Tal como para os anteriores locais de estudo (Vila Flor, Baião e Cacia), só se farão comentários sobre as correlações existentes entre as variáveis As, Fe,  $\text{HCO}_3^-$ , Mn,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . No Quadro 4.40 não estão representadas as correlações dos analíticos com os parâmetros pH, condutividade (Cond), potencial redox (redox) e teor total de sólidos dissolvidos (TDS), mas esses coeficientes foram calculados e serão mencionados sempre que se considere pertinente. Relativamente ao oxigénio dissolvido, as correlações envolvendo este parâmetro não foram calculadas pois em 2 amostras não foi possível medir a variável em questão. Optou-se por não incluir o oxigénio dissolvido na matriz de correlação devido ao facto do número total de amostras ser pequeno.

Quadro 4.40 – Coeficientes de correlação de Spearman (vermelho) e Pearson (azul) para as amostras água subterrânea de Mamodeiro (n = 6 amostras).

	Al	As	B	Ba	Be	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Cu	Dy	Er	Fe	Gd	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nd	Ni	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	Pb	Pr	Rb	Sb	Sc	Se	Si	Sm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sr	Tb	Ti	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr		
Al	1	-0,09	-0,46	0,23	0,72	0,67	-0,49	0,81	0,06	0,87	-0,03	-0,35	0,52	0,40	-0,05	0,26	-0,70	0,12	0,64	0,72	0,12	0,14	-0,69	0,06	0,52	0,81	0,81	-0,29	0,70	0,52	0,17	-0,70	-0,53	-0,29	-0,61	0,52	-0,38	-0,41	0,60	0,14	-0,46	-0,09	-0,18	0,52	0,49	0,64	0,52		
As	-0,85	1	0,69	0,18	-0,48	0,53	0,44	0,04	0,44	0,04	0,15	0,68	0,15	0,22	-0,44	0,29	-0,15	0,65	-0,12	-0,15	0,44	0,00	-0,11	0,44	0,15	-0,02	0,44	0,41	-0,08	0,15	0,38	0,32	-0,32	0,09	0,41	0,15	0,65	0,74	0,26	0,09	0,15	0,47	0,14	0,15	0,44	0,62	0,15		
B	-0,29	0,48	1	0,15	-0,92	0,33	0,88	-0,28	0,64	-0,28	0,70	0,82	-0,03	0,03	-0,07	0,09	0,58	0,70	-0,33	-0,76	0,46	0,21	0,43	0,64	-0,03	-0,31	-0,09	0,70	-0,49	-0,03	0,58	0,88	0,22	0,58	0,33	-0,03	0,88	0,70	0,03	0,58	0,58	0,03	-0,09	-0,03	0,10	0,03	0,33		
Ba	0,20	0,01	0,11	1	0,00	0,49	0,37	0,03	0,83	0,58	0,31	0,20	-0,37	-0,46	0,68	-0,54	0,03	0,60	-0,31	-0,03	0,94	0,77	-0,49	0,83	-0,37	0,68	0,09	0,14	-0,09	-0,37	0,54	0,14	0,21	0,49	0,43	-0,37	0,54	0,60	-0,10	0,43	0,09	-0,26	-0,62	-0,37	-0,33	0,26	0,49		
Be	0,94	-0,73	-0,45	0,34	1	0,00	-0,81	0,43	-0,46	0,50	-0,58	-0,81	0,12	0,03	-0,05	-0,06	-0,72	-0,52	0,38	0,93	-0,26	-0,20	-0,56	-0,46	0,12	0,51	0,43	-0,75	0,55	0,12	-0,46	-0,93	-0,32	-0,49	-0,38	0,12	-0,75	-0,61	0,10	-0,46	-0,52	0,12	0,13	0,12	0,06	0,23	-0,14		
Br	0,08	0,30	0,67	0,31	0,10	1	0,20	0,64	0,66	0,75	0,49	0,37	0,49	0,41	0,03	0,31	-0,31	0,77	0,37	0,14	0,60	0,43	-0,49	0,66	0,49	0,68	0,77	0,31	0,37	0,49	0,71	-0,03	-0,41	0,14	-0,26	0,49	0,37	0,26	0,65	0,60	-0,09	-0,09	-0,35	0,49	0,58	0,77	0,83		
Ca	-0,55	0,46	0,69	0,38	-0,64	0,20	1	-0,55	0,71	-0,32	0,77	0,54	-0,43	-0,41	0,17	-0,37	0,77	0,54	-0,66	-0,71	0,60	0,26	0,52	0,71	-0,43	-0,29	-0,26	0,43	-0,77	-0,43	0,43	0,94	0,62	0,89	0,49	-0,43	0,94	0,71	-0,35	0,60	0,83	0,03	-0,09	-0,43	-0,33	-0,26	0,26		
Ce	0,95	-0,69	-0,03	0,13	0,85	0,34	-0,50	1	0,03	0,81	-0,06	0,09	0,87	0,79	-0,05	0,70	-0,70	0,32	0,95	0,41	-0,03	0,29	-0,72	0,03	0,87	0,72	0,67	0,20	0,94	0,87	0,43	-0,61	-0,84	-0,58	-0,70	0,87	-0,41	-0,38	0,95	0,20	-0,75	-0,35	-0,40	0,87	0,80	0,75	0,61		
Cl	-0,13	0,37	0,74	0,74	-0,12	0,69	0,74	0,01	1	0,41	0,71	0,60	-0,14	-0,20	0,51	-0,26	0,31	0,89	-0,26	-0,43	0,94	0,77	-0,19	1,00	-0,14	0,44	0,09	0,54	-0,22	-0,14	0,83	0,54	0,21	0,66	0,31	-0,14	0,83	0,71	0,06	0,77	0,31	-0,31	-0,62	-0,14	-0,09	0,26	0,71		
Co	1,00	-0,87	-0,32	0,20	0,93	0,03	-0,55	0,93	-0,15	1	0,06	0,00	0,43	0,31	0,31	0,17	-0,61	0,46	0,55	0,46	0,46	0,58	-0,88	0,41	0,43	0,99	0,64	0,06	0,70	0,43	0,52	-0,52	-0,53	-0,20	-0,35	0,43	-0,12	-0,06	0,60	0,32	-0,55	-0,35	-0,58	0,43	0,40	0,72	0,70		
Ce	-0,16	0,41	0,92	-0,12	-0,32	0,78	0,38	0,15	0,54	-0,20	1	0,43	0,03	-0,03	0,27	-0,09	0,66	0,60	-0,14	-0,60	0,49	0,43	0,37	0,71	0,03	0,03	0,03	0,49	-0,37	0,03	0,66	0,71	0,41	0,77	-0,14	0,03	0,66	0,26	0,09	0,94	0,60	-0,37	-0,35	0,03	-0,03	-0,14	0,71		
Cu	-0,18	0,46	0,88	-0,18	-0,32	0,73	0,29	0,15	0,46	-0,21	0,98	1	0,26	0,32	0,10	0,37	0,26	0,83	0,03	-0,71	0,43	0,49	0,00	0,60	0,26	-0,03	-0,09	0,94	-0,03	0,26	0,77	0,60	-0,21	0,14	0,26	0,66	0,66	0,35	0,49	0,03	-0,26	-0,44	0,26	0,33	0,31	0,43			
Dy	0,19	0,12	0,61	-0,38	0,02	0,57	-0,14	0,48	0,11	0,15	0,82	0,88	1	0,99	-0,34	0,94	-0,49	0,26	0,94	0,14	-0,31	0,03	-0,34	-0,14	1,00	0,29	0,54	0,37	0,80	1,00	0,37	-0,37	-0,83	-0,60	-0,77	1,00	-0,37	-0,43	0,97	0,20	-0,60	-0,26	-0,18	1,00	0,94	0,60	0,49		
Er	0,02	0,30	0,71	-0,32	-0,12	0,68	-0,01	0,34	0,24	-0,02	0,91	0,95	0,98	1	-0,43	0,99	-0,46	0,23	0,90	0,09	-0,38	-0,06	-0,27	-0,20	0,99	0,16	0,49	0,41	0,75	0,99	0,32	-0,32	-0,84	-0,64	-0,70	0,99	-0,35	-0,38	0,94	0,12	-0,58	-0,17	-0,09	0,99	0,95	0,58	0,38		
Fe	-0,13	0,02	0,31	0,66	-0,19	-0,12	0,79	-0,23	0,62	-0,11	-0,08	-0,16	-0,43	-0,40	1	-0,51	0,34	0,27	-0,17	-0,34	0,51	0,85	-0,24	0,51	-0,34	0,44	-0,51	0,27	-0,05	-0,34	0,44	0,17	0,37	0,34	0,17	-0,34	0,17	0,17	-0,23	0,44	-0,07	-0,78	-0,84	-0,34	-0,54	-0,27	0,37		
Gd	0,13	0,19	0,55	-0,42	-0,01	0,53	-0,21	0,42	0,04	0,09	0,78	0,86	0,99	0,97	-0,51	1	-0,43	0,20	0,83	0,03	-0,43	-0,14	-0,19	-0,26	0,94	0,03	0,43	0,43	0,68	0,94	0,26	-0,26	-0,83	-0,66	-0,60	0,94	-0,31	-0,31	0,88	0,03	-0,54	-0,09	0,00	0,94	0,94	0,54	0,26		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,29	0,02	0,38	0,33	-0,44	-0,20	0,86	-0,37	0,47	-0,26	0,02	-0,07	-0,37	-0,33	0,91	-0,46	1	0,09	-0,60	-0,83	0,14	0,14	0,80	0,31	-0,49	-0,56	-0,71	0,31	-0,80	-0,49	0,14	0,89	0,83	0,77	0,26	-0,49	0,54	0,26	-0,53	0,49	0,77	-0,26	-0,09	-0,49	-0,58	-0,77	0,03		
K	-0,29	0,45	0,98	0,27	-0,43	0,60	0,79	-0,06	0,82	-0,30	0,82	0,78	0,46	0,57	0,49	0,40	0,52	1	0,09	-0,43	0,77	0,71	-0,31	0,89	0,26	0,44	0,26	0,77	0,09	0,26	0,94	0,43	0,26	-0,77	0,09	0,26	0,94	0,43	0,26	-0,77	0,09	0,26	0,94	0,43	0,26	-0,77	0,09	0,26	
La	0,91	-0,68	-0,03	0,78	0,23	-0,50	0,98	-0,11	0,90	0,16	0,18	0,56	0,40	-0,28	0,51	-0,38	-0,08	1	0,31	-0,37	0,09	-0,49	-0,26	0,94	0,44	0,49	0,20	0,93	0,94	0,26	-0,60	-0,83	-0,71	-0,83	0,94	-0,60	-0,60	0,94	-0,31	-0,31	0,88	0,03	-0,54	-0,09	0,00	0,94	0,94	0,54	0,26
Li	0,32	-0,18	-0,77	0,13	0,60	-0,09	-0,75	0,19	-0,41	0,31	-0,59	-0,54	-0,32	-0,35	-0,52	-0,24	-0,73	-0,79	0,12	1	-0,20	-0,37	-0,56	-0,43	0,14	0,44	0,66	-0,77	0,49	0,14	-0,49	-0,88	-0,41	-0,49	-0,26	0,14	-0,60	-0,43	0,15	-0,54	-0,43	0,43	0,35	0,14	0,21	0,43	-0,20		
Mg	-0,32	0,52	0,26	0,85	-0,12	0,31	0,57	-0,33	0,76	-0,33	0,00	-0,03	-0,38	-0,24	0,60	-0,37	0,33	0,39	-0,46	0,05	1	0,71	-0,34	0,94	-0,31	0,53	0,14	0,31	-0,22	-0,31	0,66	0,37	0,21	0,60	0,49	-0,31	0,77	0,77	-0,09	0,54	0,26	-0,14	-0,53	-0,31	-0,21	0,31	0,54		
Mn	0,54	-0,54	0,09	0,67	0,44	-0,05	0,32	0,43	0,44	0,56	-0,15	-0,22	-0,22	-0,30	0,76	-0,32	0,59	0,25	0,37	-0,26	0,28	1	-0,46	0,77	0,03	0,65	-0,14	0,60	0,19	0,03	0,83	0,20	0,00	0,26	0,09	0,03	0,37	0,37	0,21	0,66	-0,20	-0,77	-0,97	0,03	-0,09	0,20	0,71		
Mo	-0,50	0,05	0,01	-0,54	-0,82	-0,25	0,27	-0,54	-0,27	-0,48	0,03	-0,06	-0,22	-0,16	0,05	-0,04	0,34	0,03	-0,51	-0,36	-0,38	-0,36	1	-0,19	-0,34	-0,89	-0,52	0,00	-0,77	-0,34	-0,31	0,31	0,68	0,67	0,49	0,09	-0,34	0,25	-0,03	-0,49	0,09	0,77	0,19	0,48	-0,34	-0,36	-0,77	0,34	
Na	-0,16	0,38	0,77	0,70	-0,19	0,62	0,80	-0,03	0,99	-0,18	0,54	0,47	0,12	0,23	0,69	0,05	0,55	0,87	-0,13	-0,50	0,74	0,47	-0,25	1	-0,14	0,44	0,09	0,54	-0,22	-0,14	0,83	0,54	0,21	0,66	0,31	-0,14	0,83	0,71	0,06	0,77	0,31	-0,31	-0,62	-0,14	-0,09	0,26	0,71		
Nd	0,34	0,03	0,42	-0,33	0,22	0,54	-0,36	0,60	0,01	0,30	0,68	0,76	0,96	0,92	-0,55	0,97	-0,56	0,27	0,67	-0,08	-0,38	-0,23	-0,39	-0,01	1	0,29	0,54	0,37	0,80	1,00	0,37	-0,37	-0,83	-0,60	-0,77	1,00	-0,37	-0,43	0,97	0,20	-0,60	-0,26	-0,18	1,00	0,94	0,60	0,49		
Ni	0,99	-0,81	-0,25	0,32	0,95	0,13	-0,48	0,94	-0,02	0,99	-0,16	0,18	0,15	0,00	-0,49	-0,24	-0,23	0,69	0,31	-0,20	0,61	-0,56	0,06	0,30	1	0,53	0,03	0,84	0,29	0,50	-0,50	-0,43	-0,15	-0,24	0,29	-0,09	0,00	0,47	0,29	-0,53	-0,38	-0,64	0,29	0,25	0,65	0,65			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,05	0,41	0,25	0,16	0,22	0,80	-0,25	0,27	0,31	0,00	0,47	0,51	0,49	0,58	-0,51	0,54	-0,68	0,15	0,18	0,41	0,26	-0,41	-0,45	0,21	0,59	0,07	1	-0,20	0,52	0,54	0,14	-0,49	-0,62	-0,26	-0,37	0,54	-0,09	-0,09	0,62	0,03	-0,26	0,37	0,18	0,54	0,70	0,83	0,37		
P	0,00	0,36	0,75	0,18	-0,10	0,47	0,32	0,24	0,55	-0,02	0,68	0,75	0,69	0,70	0,21	0,68	0,09	0,75	0,29	-0,48	0,25	0,20	-0,56	0,60	0,63	0,05	0,32																						

Da análise dos dados apresentados no Quadro 4.40 é possível constatar que:

- A variável As apresenta correlações significativas com os sulfatos (valor intermédio), a condutividade e o teor total de sólidos dissolvidos. Os coeficientes de correlação calculados para os pares As/Cond e As/TDS indicam a existência de correlações intermédias (0,50);
- No que respeita à variável Fe, verifica-se que está correlacionada com a variável Mn por mediante um coeficiente muito elevado e com os nitratos através de um coeficiente intermédio. Correlaciona-se ainda com a variável pH (-0,54);
- A variável bicarbonatos apresenta coeficientes de correlação significativos com os nitratos e os sulfatos. No primeiro caso o valor calculado foi negativo e elevado, indicando uma correlação linear inversa, enquanto que no segundo o valor determinado foi intermédio. O par  $\text{HCO}_3^-/\text{Redox}$  apresenta uma correlação forte, mas negativa (-0,94);
- A associação Mn/pH apresenta um coeficiente de correlação elevado e negativo (-0,84), enquanto que os pares Mn/Cond e Mn/TDS caracterizam-se por apresentarem coeficientes de correlação intermédios (0,54 em ambos os casos);
- A variável nitratos correlaciona-se somente com a variável potencial redox, apresentando um valor para o coeficiente de correlação de 0,60;
- Os pares  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cond}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TDS}$  e  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Redox}$  correlacionam-se através de coeficientes muito elevados (0,94 nos primeiros dois casos) e elevados e negativos (-0,71) no terceiro;
- A variável condutividade está linear e inversamente correlacionada com a variável potencial redox (-0,60). Com a variável teor total de sólidos dissolvidos o coeficiente de correlação é de 1,0;
- O par Redox/TDS apresenta um coeficiente de correlação de -0,60.

### 4.4.3. Amostras de Água da Chuva

Os resultados das análises efectuadas à amostra da água da chuva colhida na zona de Aveiro são apresentados no Anexo V e nenhum comentário será realizado visto os resultados serem os esperados. Uma vez que a amostra de água da chuva é a mesma para Cacia e Mamodeiro, o valor de pH obtido nesta zona foi também de 7,0.

### Síntese Interpretativa

As amostras de sedimento colhidas em Mamodeiro caracterizam-se por apresentarem teores em As bastante baixos, já que a concentração mais elevada atingiu cerca de 8 mg.kg<sup>-1</sup>. Não obstante, este teor é superior ao valor médio proposto por Reimann & Caritat (1998) para arenitos (0,5 mg.kg<sup>-1</sup>).

Relativamente aos teores de As encontrados nas águas subterrâneas, as amostras pertencentes a Mamodeiro reflectem, tal como em Cacia, os baixos teores do metalóide apresentados pelas amostras dos sedimentos. Com um máximo de 0,7 µg.l<sup>-1</sup> (relativos às amostras M AG 1 e M AG 4), as concentrações nas águas subterrâneas da zona agora em estudo são bastante menores que a concentração máxima permitida por lei para águas de consumo humano (10 µg.l<sup>-1</sup>). A fácies hidroquímica caracteriza-se por ser do tipo sulfatada e/ou cloretada cálcica e/ou magnesiânica.

## 4.5. Escusa

### 4.5.1. Amostras de Rocha

Os resultados das análises relativas a 36 elementos efectuadas em 9 amostras dos calcários dolomíticos (com os respectivos duplicados) apresentam-se no Anexo III. Da análise dos resultados, verifica-se que das 36 variáveis, 10 (teores em Ag, B, Bi, Cd, Ga, Hg, S, Se, Ti e Tl) encontram-se abaixo do limite de detecção do método de análise para pelo menos 60 % das amostras analisadas, pelo que foram excluídas para este estudo.

O Quadro 4.41 apresenta os percentis utilizados no cálculo das classes relativas aos teores de As para a elaboração da cartografia pontual dos teores deste metalóide (Fig. 4.17).

Quadro 4.41 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de rocha em Escusa (n = 9 amostras).

Elemento	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	P 95	P 97,5
As ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	0,3	0,7	0,8	2,1	22,7	62,9	83,0

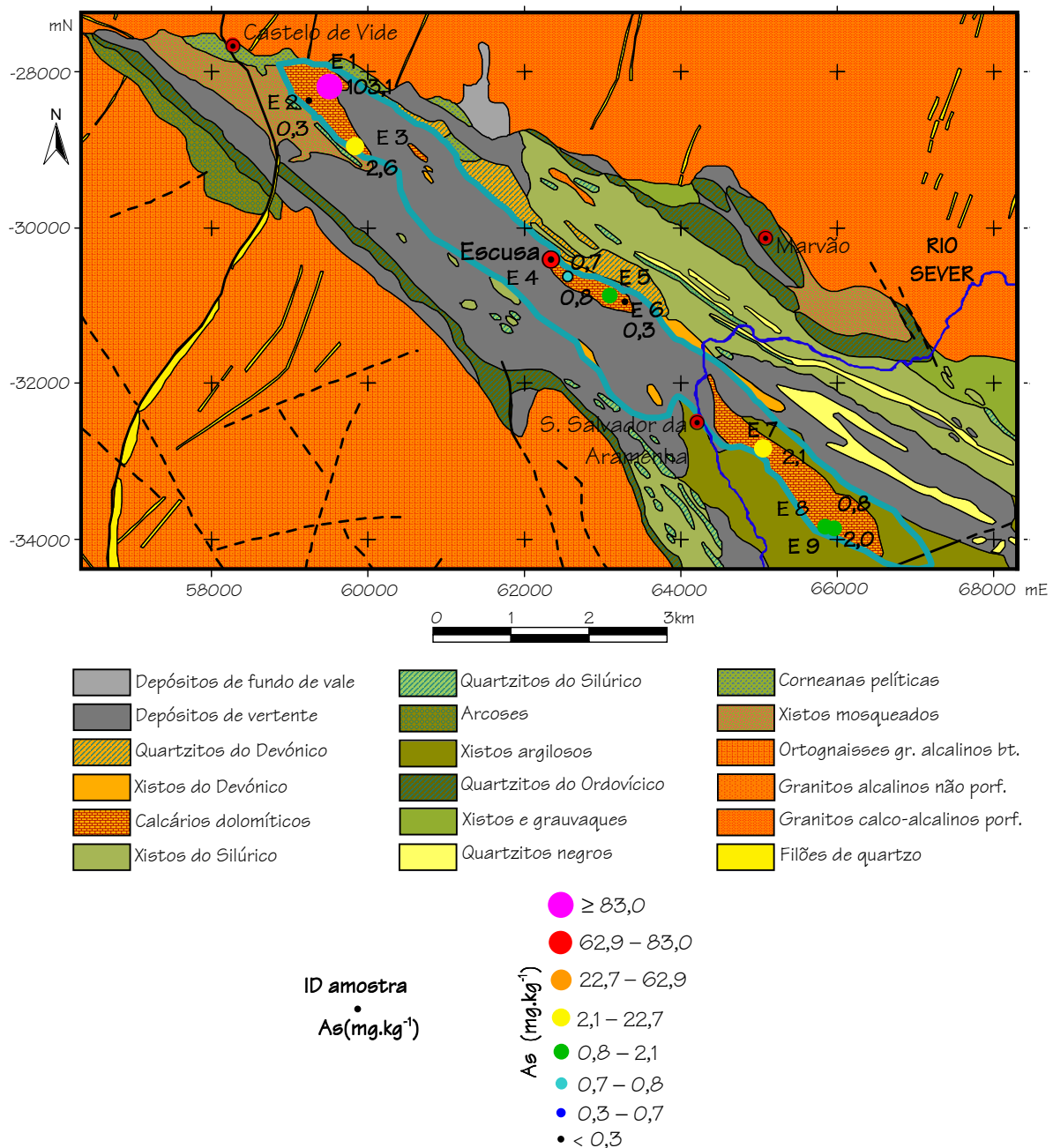


Figura 4.17 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de rocha de Escusa.

A análise da figura 4.17 permite concluir que a amostra E 1 apresenta, em comparação com as restantes amostras mas também em relação ao que era expectável encontrar numa litologia desta natureza, um teor em As bastante elevado. A dificuldade de encontrar afloramentos para amostragem já foi anteriormente mencionada e foi devido a esse facto que não foi possível verificar se a amostra E 1 foi um caso isolado ou não.

#### 4.5.1.1. Análise Estatística Univariada

No Quadro 4.42 resumem-se os valores relativamente aos parâmetros estatísticos média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para os calcários dolomíticos de Escusa, bem como os valores médios propostos por Reimann & Caritat (1998). Os parâmetros mencionados dizem respeito a 26 variáveis, atribuídas aos teores nos elementos Al, As, Au, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sr, Th, U, V, W e Zn.

**Quadro 4.42 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Escusa e teores médios propostos na bibliografia para calcários (n = 9 amostras).**

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude	Valores bibliografia <sup>(a)</sup>
Al (%)	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,04	0,03	0,4
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	12,5	0,8	0,3	0,7	2,1	103,1	102,8	1,5
Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	0,76	0,60	0,25	0,25	1,20	1,70	1,45	0,1
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	18	3	1	2	10	128	127	90
Ca (%)	21,0	21,1	19,8	20,8	21,3	21,7	1,9	38
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,3	0,3	0,1	0,2	0,4	0,7	0,6	0,1
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,3	1,9	0,5	1,6	2,7	5,0	4,5	5
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,9	0,6	0,2	0,3	1,2	2,2	2,0	6
Fe (%)	1,4	1,3	1,0	1,1	1,7	2,5	1,5	0,5
K (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,3
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	4	3	1	1	5	13	12	6
Mg (%)	10,3	10,2	9,7	10,1	10,4	10,9	1,2	0,4
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	1935	2023	1205	1407	2198	3059	1854	700
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,23	0,20	0,10	0,10	0,40	0,50	0,40	0,3
Na (%)	0,006	0,006	0,003	0,004	0,007	0,011	0,008	0,6
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,0	1,9	1,1	1,5	2,5	2,9	1,8	5
P (%)	0,008	0,007	0,001	0,003	0,010	0,012	0,011	0,035
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,7	0,3	0,2	0,3	0,7	2,1	1,9	5
Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,09	0,10	0,05	0,05	0,10	0,20	0,15	0,15



**Quadro 4.42 (continuação) – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Escusa e teores médios propostos na bibliografia para calcários (n = 9 amostras).**

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude	Valores bibliografia <sup>(a)</sup>
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,33	0,30	0,10	0,20	0,40	0,80	0,70	1
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	13	12	9	11	14	19	10	500
Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,20	0,20	0,05	0,10	0,30	0,50	0,45	2
U (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,3	0,2	0,1	0,2	0,5	0,7	0,6	1
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	2,8	2,0	1,0	2,0	3,0	8,0	7,0	15
W (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,63	0,10	0,05	0,05	0,10	5,00	4,95	0,5
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	8	1	1	1	2	63	62	40

<sup>(a)</sup>Reimann & Caritat (1998)

Analisando os dados apresentados no Quadro 4.42 e no Anexo III, constata-se que:

- Relativamente ao As, nota-se uma discrepância muito acentuada entre o grupo constituído pelas amostras E 2 a E 9 e a amostra E 1, já que esta última apresenta um teor em As muito mais elevado que as restantes amostras. No que respeita ao teor médio proposto por Reimann e Caritat (1998) – 1,5 mg.kg<sup>-1</sup> – verifica-se que as amostras E 3, E 7 e E 8 superam ligeiramente o valor proposto, enquanto que a amostra E 1 supera em quase 100 vezes a concentração média que aqueles autores admitem para rochas calcárias;
- As variáveis Al, Ca, Fe, K, Mg e Na, que fazem parte do grupo dos elementos maiores, apresentam teores médios inferiores aos propostos Reimann & Caritat (1998) excepto para os elementos Fe e Mg, cujos valores são superiores aos propostos pelos mesmos autores. A justificação para os teores de Ca serem inferiores ao teor médio referido deve-se ao facto dos calcários de Escusa serem dolomíticos. Por essa razão o conteúdo de Ca é mais baixo e o de Mg mais elevado do que os propostos por Reimann & Caritat (1998). O teor de Fe é cerca de 3 vezes superior ao proposto, e a possível justificação baseia-se na presença de uma forte oxidação nalgumas amostras durante a sua colheita;
- Quanto aos elementos menores Mn e P, verifica-se que para a primeira variável os teores medidos em todas as amostras superam largamente o proposto por

Reimann & Caritat (1998), enquanto que para o P acontece o contrário. Os teores elevados de Mn estão associados à natureza litológica das amostras, já que o Mn pode substituir o Mg na rede cristalina da dolomite, sendo possível existir uma série contínua até à *kutnohorite* ( $\text{CaMn}[\text{CO}_3]_2$ ) (Deer *et al*, 1992);

- De entre os elementos pertencentes ao grupo dos elementos traço, nota-se que o Au é o único com teores acima dos  $0,1 \mu\text{g.kg}^{-1}$  que Reimann & Caritat (1998) propõem como teor médio. Regra geral, todos os restantes elementos apresentam teores inferiores aos propostos pelos autores, embora os elementos Cr, La, Mo, Sb e W apresentem concentrações que se aproximam dos valores médios propostos;

A análise comparativa dos estatísticos apresentados no Quadro 4.42, permite afirmar que:

- As maiores diferenças entre a média e a mediana (média > mediana) verificam-se para os elementos As, Ba, Pb, W e Zn. Este facto pressupõe a existência de elevados teores na matriz de dados daquelas variáveis. O caso do As é o que se destaca, estando associado ao elevado teor registado na amostra E 1;
- As amplitudes mais elevadas são observáveis para os mesmos elementos mencionados no ponto anterior, em conjunto com o Mn. Novamente, o caso que se destaca está associado ao As. Esses valores elevados de amplitude indicam uma dispersão de dados mais acentuada.

No Quadro 4.43 estão referenciados os valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria da matriz de dados referente aos calcários dolomíticos de Escusa.

**Quadro 4.43 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Escusa (n = 9 amostras).**

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al (%)	55	0,01	0,01	1,60
As ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	272	34,0	1,4	3,00
Au ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	73	0,55	0,95	0,51

Quadro 4.43 (continuação) – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Escusa (n = 9 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	227	41	8	2,95
Ca (%)	3	0,59	0,53	-0,98
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	58	0,19	0,20	1,09
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	58	1,3	1,1	0,89
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	83	0,75	0,90	0,93
Fe (%)	32	0,46	0,55	1,56
K (%)	30	0,003	0,000	3,00
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	100	4	4	1,63
Mg (%)	4	0,39	0,26	0,61
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	32	620	791	0,63
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	68	0,16	0,30	0,76
Na (%)	42	0,003	0,003	0,86
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	32	0,63	1,00	-0,14
P (%)	61	0,004	0,007	-0,13
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	101	0,68	0,40	1,64
Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	55	0,05	0,05	1,60
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	64	0,21	0,20	1,26
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	27	3,5	3,0	1,01
Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	74	0,15	0,20	1,01
U (mg.kg <sup>-1</sup> )	67	0,21	0,30	0,87
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	76	2,1	1,0	2,23
W (mg.kg <sup>-1</sup> )	259	1,64	0,05	3,00
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	250	20,5	1,0	3,00

Da observação dos dados do Quadro 4.43 nota-se que:

- Os elementos La e Pb apresentam coeficientes de variação em torno dos 100%, enquanto que para os elementos As, Ba, W e Zn esse mesmo parâmetro estatístico supera os 200%. Em ambos os casos a dispersão de dados é muito forte. Todos os restantes elementos apresentam coeficientes de variação abaixo dos 83% e os valores mais baixos dizem respeito às variáveis Ca e Mg;

- Por ordem decrescente de variabilidade em torno da média, os elementos ordenam-se da seguinte forma: As > W > Zn > Ba > Pb > La > Cu > V > Th > Au > Mo > U > Sc > P > Co, Cr > Al, Sb > Na > Mn, Ni, Fe > K > Sr > Mg > Ca;
- Os intervalos interquartil mais elevados dizem respeito às variáveis As, Ba e Mn, indicando que estes elementos apresentam maior variabilidade em torno da média;
- No que respeita ao coeficiente de assimetria, elevados valores para este estatístico estão associados aos elementos As, K, W e Zn (valor de 3), Ba e V (entre 2 e 3) e Al, Co, Fe, La, Pb, Sb, Sc Sr e Th (entre 1 e 2). Deste modo, os elementos mencionados apresentam uma maior dispersão de dados das amostras com teores mais elevados.

#### 4.5.1.2. Análise Estatística Bivariada

No Quadro 4.44 apresentam-se os coeficientes de correlação de Pearson (representados a azul) e de Spearman (representados a vermelho). A negrito apresentam-se os coeficientes de correlação superiores a 0,50 e como tem vindo a ser usual, os coeficientes entre 0,50 e 0,70 designam-se de intermédios, entre 0,71 e 0,85 de elevados e maiores ou iguais a 0,86 de muito elevados.

A análise do Quadro 4.44 permite afirmar o seguinte:

- A variável Al apresenta coeficientes de correlação intermédio com as variáveis K, Mo (negativo), Na, Sc e Th e um coeficiente elevado e negativo com o U;
- As/Au, As/Co, As/Mo e As/P são associações com coeficientes de correlação intermédios (no primeiro caso o valor é negativo). Já os pares As/Ca e As/Fe estão correlacionados através de valores elevados (novamente negativo para o primeiro par), enquanto que As/Sb apresenta um coeficiente de correlação muito elevado;
- Os coeficientes de correlação Au vs. Cu, Ni, Sb e V são sempre intermédios e de valor negativo. Au/Mo apresenta um valor elevado e também negativo para o estatístico em questão;

Quadro 4.44 – Coeficientes de correlação de Spearman (vermelho) e Pearson (azul) para as amostras de rocha de Escusa (n = 9 amostras)

	Al	As	Au	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Sc	Sr	Th	U	V	W	Zn
Al	1	-0,21	0,26	-0,25	0,28	0,44	-0,04	0,37	-0,40	0,60	0,07	0,04	-0,03	-0,62	0,54	-0,43	0,31	0,06	-0,49	0,60	0,10	0,63	-0,76	-0,02	-0,12	0,06
As	-0,30	1	-0,63	0,39	-0,80	0,60	0,06	0,33	0,74	-0,07	0,17	-0,45	0,40	0,69	-0,28	0,47	0,58	-0,11	0,88	0,03	0,42	-0,46	0,43	0,43	0,73	0,15
Au	0,01	-0,35	1	-0,36	0,27	-0,39	0,12	-0,53	-0,29	-0,36	-0,09	0,23	-0,17	-0,71	0,26	-0,50	-0,42	-0,20	-0,62	0,11	-0,28	0,48	-0,39	-0,66	-0,24	0,22
Ba	-0,32	1,00	-0,35	1	-0,57	0,01	-0,21	0,03	0,72	-0,21	-0,21	-0,48	-0,27	0,56	-0,48	-0,29	0,63	0,17	0,59	-0,34	0,12	-0,64	0,44	0,65	0,50	0,15
Ca	0,35	-0,76	0,34	-0,78	1	-0,49	0,00	0,00	-0,95	0,41	0,07	0,60	-0,03	-0,55	0,46	-0,22	-0,58	-0,03	-0,77	0,17	-0,06	0,52	-0,27	-0,46	-0,90	-0,30
Co	0,45	0,17	-0,42	0,13	-0,34	1	0,16	0,68	0,26	0,42	0,29	-0,46	0,30	0,01	0,21	0,39	0,72	0,15	0,28	0,52	0,23	0,16	-0,36	0,52	0,57	0,27
Cr	-0,06	0,75	0,00	0,72	-0,36	0,12	1	0,20	-0,14	0,21	0,93	-0,36	0,71	-0,33	0,58	0,23	-0,02	0,28	-0,15	0,72	0,31	0,59	0,06	0,07	0,09	0,45
Cu	0,46	0,54	-0,64	0,51	-0,25	0,63	0,42	1	-0,08	0,55	0,44	-0,07	0,53	0,04	0,53	0,44	0,59	0,16	0,21	0,62	0,66	0,15	-0,04	0,56	0,23	0,41
Fe	-0,48	0,85	-0,38	0,88	-0,94	0,10	0,42	0,23	1	-0,55	-0,23	-0,45	-0,05	0,70	-0,55	0,13	0,52	0,02	0,84	-0,35	0,12	-0,71	0,47	0,46	0,87	0,30
K	0,86	-0,13	-0,34	-0,15	0,32	0,36	0,11	0,64	-0,38	1	0,43	-0,21	0,14	-0,36	0,41	-0,07	0,27	0,28	-0,38	0,56	0,07	0,56	-0,49	0,28	-0,36	-0,31
La	0,06	0,84	-0,27	0,81	-0,42	0,27	0,92	0,70	0,48	0,28	1	-0,38	0,80	-0,30	0,60	0,31	0,15	0,12	-0,08	0,80	0,46	0,59	0,06	0,12	0,00	0,35
Mg	-0,04	-0,51	0,29	-0,53	0,74	-0,37	-0,43	-0,30	-0,59	-0,15	-0,44	1	0,01	-0,03	0,29	0,07	-0,65	-0,13	-0,26	-0,16	0,16	-0,04	0,10	-0,48	-0,39	0,00
Mn	-0,01	0,68	-0,17	0,63	-0,36	0,46	0,78	0,59	0,36	0,06	0,83	-0,16	1	0,04	0,61	0,57	0,07	-0,09	0,26	0,69	0,80	0,30	0,36	0,00	0,20	0,52
Mo	-0,60	0,41	-0,69	0,43	-0,47	-0,11	-0,10	0,08	0,64	-0,32	0,04	-0,08	0,01	1	-0,57	0,39	0,19	0,00	0,89	-0,55	0,25	-0,91	0,77	0,40	0,49	-0,06
Na	0,56	-0,03	0,32	-0,07	0,48	0,13	0,35	0,33	-0,42	0,42	0,34	0,45	0,45	-0,53	1	0,08	-0,07	0,27	-0,46	0,88	0,52	0,74	-0,27	-0,03	-0,12	0,54
Ni	-0,31	0,31	-0,59	0,25	-0,20	0,50	0,23	0,42	0,16	-0,05	0,33	-0,08	0,54	0,34	-0,15	1	-0,03	-0,06	0,45	0,11	0,32	-0,18	0,34	0,15	0,28	0,21
P	0,39	0,49	-0,34	0,51	-0,65	0,55	0,15	0,62	0,51	0,31	0,37	-0,66	0,16	0,02	-0,11	-0,07	1	0,05	0,47	0,27	0,32	-0,15	-0,07	0,70	0,59	0,30
Pb	-0,05	-0,15	-0,20	-0,10	0,05	-0,15	-0,20	-0,20	0,07	0,02	-0,29	-0,05	-0,47	0,32	-0,16	-0,20	-0,10	1	-0,18	0,18	-0,13	0,10	-0,14	0,65	0,24	0,19
Sb	-0,46	0,87	-0,54	0,88	-0,88	0,24	0,39	0,41	0,93	-0,30	0,55	-0,46	0,52	0,71	-0,34	0,40	0,48	-0,13	1	-0,28	0,44	-0,78	0,71	0,42	0,70	0,20
Sc	0,83	0,11	-0,06	0,07	0,19	0,52	0,47	0,70	-0,28	0,82	0,56	-0,16	0,48	-0,56	0,73	0,02	0,35	-0,20	-0,20	1	0,52	0,78	-0,34	0,11	0,05	0,50
Sr	-0,05	0,66	-0,02	0,63	-0,29	0,10	0,53	0,43	0,43	-0,10	0,63	0,16	0,76	0,17	0,55	0,08	0,19	-0,34	0,55	0,26	1	-0,02	0,50	0,18	0,29	0,60
Th	0,78	-0,26	0,24	-0,31	0,56	0,23	0,31	0,33	-0,64	0,76	0,27	0,06	0,21	-0,78	0,72	-0,12	-0,04	-0,17	-0,61	0,88	-0,04	1	-0,67	-0,30	-0,41	0,09
U	-0,66	0,70	-0,49	0,71	-0,50	-0,23	0,29	0,19	0,73	-0,38	0,40	-0,03	0,35	0,86	-0,26	0,34	0,00	0,03	0,81	-0,40	0,54	-0,65	1	0,12	0,25	0,19
V	-0,15	0,93	-0,53	0,94	-0,75	0,27	0,60	0,64	0,84	0,04	0,74	-0,58	0,50	0,48	-0,09	0,26	0,64	0,13	0,83	0,16	0,51	-0,26	0,63	1	0,57	0,27
W	-0,30	1,00	-0,35	1,00	-0,76	0,18	0,75	0,54	0,85	-0,13	0,84	-0,51	0,69	0,40	-0,02	0,31	0,50	-0,14	0,86	0,12	0,66	-0,26	0,69	0,93	1	0,59
Zn	-0,30	1,00	-0,33	0,99	-0,74	0,16	0,75	0,54	0,84	-0,13	0,84	-0,49	0,69	0,39	0,00	0,30	0,49	-0,15	0,85	0,12	0,67	-0,25	0,69	0,93	1,00	1

- A variável Ba correlaciona-se sempre com valores intermédios com as variáveis Ca (negativo), Mo, P, Sb, Th (negativo) e V;
- Coeficientes de correlação intermédios são verificados para os pares Ca/Mg, Ca/Mo (negativo), Ca/P (negativo) e Ca/Th. Também com um coeficiente de correlação negativo, mas elevado, caracteriza-se o par Ca/Sb. Os valores muito elevados para esse mesmo estatístico dizem respeito às associações Ca vs. Fe e Ca vs. W, embora as correlações sejam inversas;
- A variável Co apresenta correlações com as variáveis Cu, Sc, V e W que se caracterizam por valores intermédios. O coeficiente de correlação Co/P é considerado elevado;
- No caso da variável Cu, os elementos com correlações acima de 0,50 são o K, Mn, Na, P, Sc, Sr e V, sempre com valores intermédios;
- A variável Cr apresenta correlações com as variáveis Na e Th (valores intermédios), Mn e Sc (valores elevados) e La (valores muito elevados);
- No que respeita à variável Fe, as associações deste metal com o K, o Mo, o Na e o P caracterizam-se por demonstrarem valores intermédios, negativos nos casos do K e do Na. Para os casos Fe vs. Sb e Fe vs. Th, as correlações são elevadas, negativa para o Th. O valor mais elevado é atribuído ao par Fe/W;
- A variável K só se correlaciona com as variáveis Sc e Th através de coeficientes intermédios;
- Os pares La/Na e La/Th apresentam coeficientes de correlações com valores intermédios, enquanto que La/Mn e La/Sc correlacionam-se linearmente através de coeficientes com valor elevado;
- A variável Mg correlaciona-se linear e inversamente com a variável P através de um coeficiente de correlação intermédio;
- Relativamente à variável Mn, foram calculados coeficientes de correlação intermédios entre esta e as variáveis Na, Ni, Sc e Zn e elevados para o par Mn/Sr;

- A variável Mo caracteriza-se por estar correlacionada com as variáveis Na e Sc através de coeficientes negativos e intermédios e com o U mediante um coeficiente de correlação elevado. Já os pares Mo/Sb e Mo/Th apresentam valores do coeficiente de correlação muito altos, sendo de notar o valor negativo para a segunda associação;
- A variável Na está linearmente correlacionada com as variáveis Sr, Zn, Th e Sc. Nos 2 primeiros casos os coeficientes são intermédios, com o Th a correlação é elevada e a associação Na/Th apresenta um valor de coeficiente de correlação muito elevado;
- A variável Ni caracteriza-se por não estar correlacionada com nenhuma outra, para além das associações já referidas;
- As associações P/B, P/V e P/W apresentam sempre correlações de índice intermédio;
- Pb/V apresenta, também, um coeficiente de correlação de grau intermédio;
- Os pares Sb vs. W, Th e U correlacionam-se através de coeficientes intermédios no primeiro caso e elevados nos restantes, embora no caso Sb/Th a correlação seja inversa;
- A variável Sc caracteriza-se por estar correlacionada com a variável Sr (coeficiente de correlação intermédio) e o Th (coeficiente de correlação elevado);
- Sr/Zn é uma associação que apresenta um coeficiente de correlação com um valor intermédio;
- É verificada uma correlação inversa e de índice intermédio no par Th/U;
- A variável U não apresenta mais nenhuma correlação linear para além daquelas já mencionadas;
- O par V/W apresenta um coeficiente de correlação intermédio;

- A associação W/Zn caracteriza-se também por um valor de coeficiente de correlação intermédio.

Os coeficientes de correlação significativos (acima de 0,50) calculados para os calcários dolomíticos de Escusa caracterizam-se, regra geral, por apresentarem valores entre 0,50 e 0,85 (intermédios a elevados). Os valores mais elevados são obtidos à custa de *outliers* que obrigam a que o coeficiente de correlação seja elevado. É o caso das associações As/Sb, Ca/W, Ca/Fe, Cr/La, Fe/W, La/Mn, Mo/Th e Na/Sc. Ao analisarmos os dados referentes a Escusa presentes no Anexo III, verifica-se que existe uma amostra responsável pelas associações com coeficientes de correlação mais elevados (amostra E 1 que apresenta nitidamente teores atípicos em diversos elementos). Assim, é importante notar que se a amostra em questão for retirada da matriz de dados, as associações supracitadas deixam de apresentar os elevados coeficientes de correlação anteriormente calculados, o que significa que, apesar do coeficiente de correlação de Spearman ser mais robusto que o de Pearson, as associações obtidas com elevados índices não são inteiramente verdadeiras. Nesta categoria incluem-se somente os pares La/Sc e Mo/Sb, pois após a exclusão da amostra E 1, os coeficientes de correlação calculados continuam a apresentar índices significativos; baixo para o caso da associação La/Sc (0,67) e elevado para o par Mo/Sb (0,88). A associação La/Sc pode ser explicada pelo facto de ambos os elementos pertencerem ao grupo 3 do quadro periódico (Foregs Atlas, 2007 – W 33), enquanto que para a associação Mo/Sb parece não existir uma justificação aparente.

#### 4.5.2. Amostras de Água Subterrânea

Os teores relativos aos 76 elementos analisados nas águas subterrâneas colhidas em Escusa podem ser visualizados no Anexo IV. Da análise dos dados presentes nesse anexo, verifica-se que os teores nos analíticos Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, Ir, La, Lu, Mo, Nb, Nd, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, V, Yb e Zr encontram-se abaixo do limite de detecção do método de análise para mais do que 60% das amostras, e por esse motivo não serão



incluídos neste estudo. Uma vez que o As faz parte do grupo de elementos cujos teores não serão incluídos neste estudo, a respectiva cartografia de teores não será apresentada, mas será incluído na análise estatística univariada.

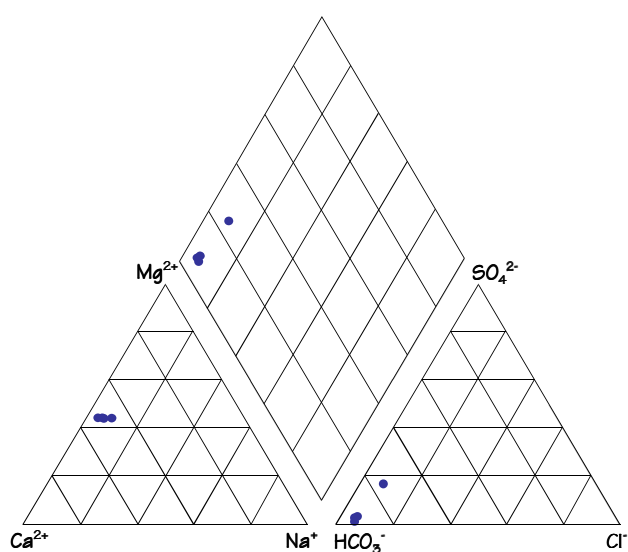
No Quadro 4.45 podem ser observados os valores pH, temperatura, condutividade, potencial redox referenciado, oxigénio dissolvido, teor total de sólidos dissolvidos (TDS) e o balanço iónico para as 4 amostras de água subterrânea colhidas em Escusa.

**Quadro 4.45 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Escusa.**

Amostra	pH	Temperatura (°C)	Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	Potencial redox (mV)	O <sub>2</sub> dissolvido (mg.l <sup>-1</sup> )	TDS (mg.l <sup>-1</sup> )	Balanço iónico (%)
E AG 1	7,1	16,8	511	327,1	2,34	434	2,0
E AG 2	7,4	17,0	435	312,1	4,66	372	1,5
E AG 3	7,1	15,7	294	317,1	3,61	243	1,7
E AG 4	7,5	23,9	398	325,3	5,21	300	2,2

Da observação do Quadro 4.45, verifica-se que os valores de pH não apresentam variações significativas e conferem às águas características ligeiramente alcalinas, o que está perfeitamente de acordo com o substrato geológico. Os valores da condutividade apresentam alguma variabilidade, tal como os teores totais de sólidos dissolvidos, mas os valores determinados são aceitáveis. O balanço iónico das análises indica que os erros são aceitáveis para a gama de valores da condutividade, já que Custodio & Llamas (1976) propõem erros para condutividades entre 200 e 500  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  entre 10 e 8%.

A fácies hidroquímica pode ser deduzida da figura 4.18, que representa o digrama de Piper das amostras de água subterrânea de Escusa. Essas amostras apresentam uma fácies bicarbonatada calco-magnesiana, o



**Figura 4.18 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Escusa.**

que está totalmente de acordo com as características da formação aquífera agora em estudo (calcários dolomíticos).

#### 4.5.2.1. Análise Estatística Univariada

No Quadro 4.46 apresentam-se os estatísticos média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude relativos às 27 variáveis em estudo (teores em Al, As, Ba, Br, Ca, Cl, Cs, Cu, Fe,  $\text{HCO}_3^-$ , K, Li, Mg, Mn, Na, Ni,  $\text{NO}_3^-$ , P, Rb, Sc, Si,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Sr, U, W, Y e Zn).

**Quadro 4.46 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Escusa (n = 4 amostras).**

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Al ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1,3	10,8	0,5	0,5	3,0	3,0	2,5
As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ba ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	2,56	1,74	0,81	0,97	5,94	5,94	5,13
Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	36	37	33	36	39	39	6
Ca ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	44,7	44,4	31,3	40,4	58,5	58,5	27,2
Cl ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	6	6	5	6	7	7	2
Cs ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,185	0,090	0,005	0,005	0,550	0,550	0,545
Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	2,1	1,0	0,3	0,9	5,9	5,9	5,6
Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	35	33	5	32	70	70	65
$\text{HCO}_3^-$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	232	239	139	210	310	310	171
K ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	1,2	1,0	0,4	0,8	2,5	2,5	2,0
Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	4,8	4,3	2,0	4,1	8,6	8,6	6,6
Mg ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	24,2	23,8	17,8	21,7	31,2	31,2	13,4
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	6,42	0,78	0,03	0,42	24,09	24,09	24,06
Na ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	6,4	6,6	5,4	6,6	6,9	6,9	1,5
Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,33	0,35	0,10	0,30	0,50	0,50	0,40
$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	11	10	9	9	14	14	5
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	25	24	20	20	30	30	10
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	3,57	2,59	0,55	1,79	8,55	8,55	8,0
Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1	1	1	1	1	1	0
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	3695	3467	2815	3345	5031	5031	2216
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	11	8	4	7	25	25	21
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	16	16	13	15	19	19	6
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,12	0,13	0,06	0,10	0,17	0,17	0,11
W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,03	0,02	0,01	0,01	0,08	0,08	0,07
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,04	0,05	0,03	0,04	0,05	0,05	0,02
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	10	10	6	7	13	13	7

ND – Não determinado pelo facto de todas as amostras apresentarem concentrações abaixo do limite de detecção do método de análise.

A análise dos dados apresentados no Quadro 4.46 permite afirmar que:

- As maiores discrepâncias entre a média e a mediana ( $média > mediana$ ) dizem respeito aos analíticos Ba, Cs,  $HCO_3^-$ , K, Mg, Mn, Na,  $NO_3^-$ , Si e  $SO_4^{2-}$ , o que pressupõe a existência de elevados teores;
- O Al apresenta também uma discrepância entre a média e a mediana ( $média < mediana$ ), o que faz pressupor a existência de baixos teores na população;
- Para as restantes variáveis os valores da média e da mediana são semelhantes, indicando que a distribuição é aproximadamente simétrica;
- São observados valores de amplitude elevados para as variáveis Ca, Cu, Fe,  $HCO_3^-$ , K, Mg, Mn, Na Si e  $SO_4^{2-}$ , o que indica uma dispersão de dados mais forte.

Os parâmetros estatísticos coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria estão indicados no Quadro 4.47.

**Quadro 4.47 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Escusa (n = 4 amostras).**

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al ( $\mu g.l^{-1}$ )	95	1,2	2,5	1,78
As ( $\mu g.l^{-1}$ )	ND	ND	ND	ND
Ba ( $\mu g.l^{-1}$ )	93	2,4	5,0	1,45
Br ( $\mu g.l^{-1}$ )	7	2,5	3,0	-0,56
Ca ( $mg.l^{-1}$ )	26	11,6	18,1	0,11
Cl <sup>-</sup> ( $mg.l^{-1}$ )	14	0,82	1,00	0,00
Cs ( $\mu g.l^{-1}$ )	139	0,26	0,55	1,45
Cu ( $\mu g.l^{-1}$ )	126	2,6	5,0	1,89
Fe ( $\mu g.l^{-1}$ )	76	27	38	0,50
$HCO_3^-$ ( $mg.l^{-1}$ )	32	74	100	-0,45
K ( $mg.l^{-1}$ )	74	0,9	1,7	1,39
Li ( $\mu g.l^{-1}$ )	58	2,8	4,5	1,08
Mg ( $mg.l^{-1}$ )	24	5,8	9,5	0,26
Mn ( $\mu g.l^{-1}$ )	184	12	24	1,99
Na ( $mg.l^{-1}$ )	11	0,7	0,3	-1,78

Quadro 4.47 (continuação) – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Escusa (n = 4 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	53	0,17	0,20	-0,75
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	23	2,4	5,0	1,78
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	21	5	10	0,12
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	99	3,5	6,8	1,39
Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0	0	0	N/A
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	26	947	1686	1,30
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	86	9	18	1,80
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	14	2,3	3,9	0,43
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	41	0,05	0,07	-0,39
W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	102	0,03	0,07	1,56
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	23	0,01	0,01	-0,85
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	36	3,4	5,7	-0,05

N/A – Não aplicável; ND – Não determinado pelo facto de todas as amostras apresentarem concentrações abaixo do limite de detecção do método de análise.

Da análise dos dados apresentados do Quadro 4.47 constata-se que:

- Os coeficientes de variação acima de 100% estão associados aos elementos Cs, Cu, Mn e W, o que indica que estas variáveis apresentam uma elevada dispersão de dados. Com a excepção do Sc (sem variabilidade dos dados) e do Br (com um coeficiente de variação abaixo de 10%, dispersão de dados muito baixa), todos os outros analíticos apresentam coeficientes de variação entre 11 e 99%, o que significa uma dispersão de dados mais ou menos intensa;
- Ordenando os analíticos por ordem decrescente de variabilidade em torno da média, obtém-se a seguinte sequência: Mn > Cs > Cu > W > Rb > Al > Ba > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Fe > K > Li > Ni > U > Zn > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Ca, Si > Mg > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Y > P > Sr > Cl<sup>-</sup> > Na > Br > Sc;
- As variáveis Ca, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K, Mg, Na e Si são as que apresentam valores mais elevados relativamente ao intervalo interquartil, indicando que a variabilidade dos dados em torno da média é elevada;

- São observados coeficientes de assimetria superiores a 1 para as variáveis Al, Ba, Cs, Cu, K, Li, Mn,  $\text{NO}_3^-$ , Rb, Si  $\text{SO}_4^{2-}$  e W, demonstrando que estas apresentam uma maior dispersão de valores nos teores mais elevados. Por outro lado, a variável  $\text{Cl}^-$  apresenta um coeficiente de assimetria de zero, indicando uma distribuição simétrica. Finalmente, os analíticos Br,  $\text{HCO}_3^-$ , Na, Ni, U, Y e Zn caracterizam-se por apresentarem valores negativos para o estatístico em questão, significando que a maior dispersão de dados acontece nas amostras com teores mais baixos.

#### 4.5.2.2. Análise Estatística Bivariada

Os coeficientes de correlação de Pearson (a azul) e de Spearman (a vermelho) são apresentados no Quadro 4.48. A negrito estão indicados os coeficientes significativos, que foram classificados da forma que tem vindo a ser habitual. Para esta zona de estudo também não são apresentadas as possíveis correlações existentes entre as variáveis pH, condutividade (Cond), teor total de sólidos dissolvidos (TDS), potencial redox (Redox) e oxigénio dissolvido ( $\text{O}_2$  diss) e os analíticos em estudo, mas essas correlações serão referenciadas sempre que existirem. Os comentários relativamente à estatística bivariada referem-se aos analíticos Fe,  $\text{HCO}_3^-$ , Mn,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Deste modo, a observação do Quadro 4.48 permite afirmar que:

- O par Fe/ $\text{NO}_3^-$  correlaciona-se através de um coeficiente muito elevado e negativo, enquanto que a associação Fe/ $\text{SO}_4^{2-}$  apresenta um coeficiente de correlação também negativo mas com um valor elevado. Com o oxigénio dissolvido, a variável Fe correlaciona-se através de um coeficiente de 0,80, enquanto que com a variável pH este metal apresenta um coeficiente de correlação de 0,95;
- A variável bicarbonatos apresenta coeficientes de correlação de 1 com as variáveis teor total de sólidos dissolvidos e condutividade;
- A variável Mn caracteriza-se por apresentar uma única correlação significativa. O par Mn/Redox apresenta um coeficiente de correlação de 1;

Quadro 4.48 – Coeficientes de correlação de Spearman (vermelho) e Pearson (azul) para as amostras de água subterrânea de Escusa (n = 4 amostras).

	Al	Ba	Br	Ca	Cl <sup>-</sup>	Cs	Cu	Fe	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	Rb	Si	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sr	U	W	Y	Zn
Al	1	-0,21	-0,95	0,21	-0,83	-0,39	0,95	0,63	0,21	-0,63	-0,11	0,21	-0,74	-0,63	-0,11	-0,39	0,50	-0,63	-0,11	-0,11	0,63	-0,11	-0,06	0,06	0,63
Ba	-0,12	1	0,00	-1,00	0,32	-0,74	-0,40	-0,20	-1,00	-0,60	-0,80	-1,00	0,40	-0,60	-0,80	0,32	0,11	-0,60	-0,80	0,40	-0,20	-0,80	-0,11	-0,95	-0,20
Br	-0,92	-0,07	1	0,00	0,63	0,63	-0,80	-0,40	0,00	0,80	0,40	0,00	0,80	0,80	0,40	0,11	-0,32	0,80	0,40	-0,20	-0,40	0,40	0,32	0,21	-0,40
Ca	-0,09	-0,91	0,12	1	-0,32	0,74	0,40	0,20	1,00	0,60	0,80	1,00	-0,40	0,60	0,80	-0,32	-0,11	0,60	0,80	-0,40	0,20	0,80	0,11	0,95	0,20
Cl <sup>-</sup>	-0,86	0,59	0,65	-0,32	1	0,00	-0,95	-0,95	-0,32	0,32	-0,32	-0,32	0,32	0,32	-0,32	0,83	-0,83	0,32	-0,32	0,63	-0,95	-0,32	-0,50	-0,33	-0,95
Cs	-0,49	-0,64	0,76	0,50	0,00	1	-0,11	0,11	0,74	0,95	0,95	0,74	0,32	0,95	0,95	-0,39	-0,06	0,95	0,95	-0,63	0,11	0,95	0,50	0,89	0,11
Cu	0,99	-0,14	-0,86	-0,12	-0,88	-0,40	1	0,80	0,40	-0,40	0,20	0,40	-0,60	-0,40	0,20	-0,63	0,63	-0,40	0,20	-0,40	0,80	0,20	0,21	0,32	0,80
Fe	0,90	-0,51	-0,69	0,22	-0,99	-0,06	0,92	1	0,20	-0,20	0,40	0,20	0,00	-0,20	0,40	-0,95	0,95	-0,20	0,40	-0,80	1,00	0,40	0,74	0,32	1,00
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,05	-0,96	0,14	0,99	-0,39	0,58	-0,06	0,30	1	0,60	0,80	1,00	-0,40	0,60	0,80	-0,32	-0,11	0,60	0,80	-0,40	0,20	0,80	0,11	0,95	0,20
K	-0,61	-0,53	0,85	0,42	0,15	0,99	-0,52	-0,21	0,49	1	0,80	0,60	0,40	1,00	0,80	-0,11	-0,32	1,00	0,80	-0,40	-0,20	0,80	0,32	0,74	-0,20
Li	-0,19	-0,75	0,52	0,51	-0,31	0,95	-0,08	0,26	0,61	0,89	1	0,80	0,20	0,80	1,00	-0,63	0,21	0,80	1,00	-0,80	0,40	1,00	0,63	0,95	0,40
Mg	-0,13	-0,89	0,15	1,00	-0,28	0,50	-0,16	0,18	0,99	0,43	0,50	1	-0,40	0,60	0,80	-0,32	-0,11	0,60	0,80	-0,40	0,20	0,80	0,11	0,95	0,20
Mn	-0,43	-0,41	0,74	0,18	0,02	0,94	-0,31	-0,05	0,28	0,94	0,91	0,18	1	0,40	0,20	-0,21	0,21	0,40	0,20	-0,40	0,00	0,20	0,63	-0,11	0,00
Na	-0,97	-0,14	0,92	0,34	0,71	0,63	-0,96	-0,77	0,31	0,72	0,35	0,37	0,50	1	0,80	-0,11	-0,32	1,00	0,80	-0,40	-0,20	0,80	0,32	0,74	-0,20
Ni	-0,04	-0,96	0,29	0,81	-0,48	0,82	0,02	0,40	0,88	0,73	0,91	0,80	0,65	0,27	1	-0,63	0,21	0,80	1,00	-0,80	0,40	1,00	0,63	0,95	0,40
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,47	0,89	0,20	-0,64	0,86	-0,49	-0,52	-0,81	-0,73	-0,35	-0,72	-0,61	-0,39	0,26	-0,86	1	-0,89	-0,11	-0,63	0,95	-0,95	-0,63	-0,89	-0,50	-0,95
P	0,61	-0,35	-0,27	-0,07	-0,78	0,28	0,72	0,80	0,06	0,17	0,55	-0,11	0,44	-0,56	0,43	-0,72	1	-0,32	0,21	-0,74	0,95	0,21	0,78	0,06	0,95
Rb	-0,61	-0,54	0,84	0,43	0,14	0,99	-0,51	-0,20	0,50	1,00	0,89	0,44	0,94	0,72	0,74	-0,36	0,17	1	0,80	-0,40	-0,20	0,80	0,32	0,74	-0,20
Si	-0,27	-0,72	0,59	0,51	-0,23	0,97	-0,17	0,17	0,61	0,93	1,00	0,50	0,93	0,43	0,89	-0,67	0,48	0,93	1	-0,80	0,40	1,00	0,63	0,95	0,40
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,34	0,94	0,07	-0,72	0,77	-0,59	-0,39	-0,72	-0,80	-0,46	-0,79	-0,69	-0,46	0,11	-0,93	0,99	-0,64	-0,47	-0,74	1	-0,80	-0,80	-0,95	-0,63	-0,80
Sr	0,82	-0,48	-0,55	0,13	-0,96	0,08	0,88	0,97	0,22	-0,06	0,39	0,08	0,15	-0,72	0,44	-0,82	0,92	-0,05	0,31	-0,73	1	0,40	0,74	0,32	1,00
U	-0,20	-0,94	0,40	0,86	-0,33	0,85	-0,15	0,24	0,92	0,78	0,87	0,86	0,64	0,43	0,98	-0,76	0,26	0,78	0,87	-0,85	0,27	1	0,63	0,95	0,40
W	-0,15	-0,47	0,51	0,15	-0,25	0,86	-0,01	0,23	0,28	0,83	0,93	0,14	0,96	0,23	0,69	-0,57	0,68	0,83	0,92	-0,61	0,43	0,63	1	0,39	0,74
Y	-0,07	-0,98	0,24	0,93	-0,43	0,73	-0,05	0,34	0,97	0,64	0,78	0,92	0,49	0,32	0,97	-0,80	0,23	0,65	0,78	-0,88	0,32	0,98	0,50	1	0,32
Zn	0,57	-0,48	-0,22	0,08	-0,81	0,38	0,68	0,82	0,20	0,26	0,64	0,04	0,49	-0,48	0,55	-0,81	0,99	0,27	0,58	-0,75	0,93	0,39	0,73	0,37	1

- A variável nitratos apresenta uma correlação muito elevada com a variável sulfatos e muito elevada e negativa com a variável pH (-0,89);
- A variável  $\text{SO}_4^{2-}$  correlaciona-se com a variável oxigénio dissolvido (-0,60) e com a variável pH (-0,74);
- O par TDS/Cond caracteriza-se por apresentar um coeficiente de correlação de 1.

Apesar de muitas associações apresentarem coeficientes de correlação significativos e elevados (sejam valores positivos ou negativos), na maioria dos casos esses valores acabam por ser “falsos” já que somente com 4 amostras é um pouco duvidoso calcular correlações, pois basta existir uma amostra anómala para que a correlação passe a ser significativa. É o que acontece para os pares  $\text{O}_2$  diss/Fe,  $\text{O}_2$  diss/ $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{O}_2$  diss/ $\text{SO}_4^{2-}$ , pH/Fe, pH/ $\text{NO}_3^-$ , pH/ $\text{SO}_4^{2-}$  e Redox/Mn. Os valores eventualmente mais fiáveis dirão respeito aos pares Cond/TDS, Cond/ $\text{HCO}_3^-$  e TDS/ $\text{HCO}_3^-$ , uma vez que a condutividade e o teor total de sólidos dissolvidos são parâmetros intimamente associados. A associação entre o teor em bicarbonatos e o TDS e a Cond também parece ser real, dadas as características litológicas de Escusa. No entanto, o coeficiente de correlação de 1 para o par TDS/Cond é baseado num número muito reduzido de amostras, o que cria bastantes ressalvas relativamente aos resultados obtidos. Apesar de todas estas limitações, achou-se importante apresentar as correlações calculadas.

#### 4.5.3. Amostras de Água da Chuva

Os resultados das análises efectuadas à amostra da água da chuva colhida em Escusa são apresentados no Anexo V. Nenhum comentário será realizado visto os resultados serem normais. No caso da amostra de água da chuva colhida nas imediações de Escusa, o valor de pH obtido foi de 7,1.

## Síntese Interpretativa

Os teores em As medidos nos calcários dolomíticos pertencentes a Escusa são geralmente baixos e a concentração máxima ronda os  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$  se exceptuarmos a amostra E 1. A referida amostra é completamente atípica quer no contexto da zona de estudo quer em termos de valores médios apontados pela bibliografia. Essa diferenciação não se resume somente ao As, mas estende-se a outros elementos, como por exemplo o Ba, o Fe e o Mn, entre outros (Anexo III). Este facto cria, muitas vezes, falsas correlações entre variáveis, o que se pode constatar pela inexistência de algumas correlações quando a amostra E 1 é retirada da matriz de dados.

No que respeita às amostras de água subterrânea, verifica-se que os resultados obtidos reflectem o contexto geológico da zona de estudo, definindo uma fácies do tipo bicarbonatada calco-magnésiana. As amostras de água em estudo apresentam teores em As abaixo do limite de detecção. Por vezes, a análise estatística bivariada indicou, uma vez mais, a existência de correlações com um coeficiente muito elevado (há casos em que chega a ser perfeito – valor de 1). Como foi referido, estas correlações são falseadas, já que existem 2 amostras (E AG 2 e E AG 3) cujos teores são anómalos para alguns elementos (Anexo IV). Na primeira amostra os teores tendem a ser mais elevados e na segunda mais baixos. Observando os mapas de localização dos pontos de amostragem de rochas e águas subterrâneas (Anexo II), verifica-se que a amostra E AG 2 está situada muito perto da amostra de rocha E 1, o que faz pressupor que nessa área de amostragem possa ocorrer um grau de mineralização mais elevado. Quanto à amostra E AG 3, o local de colheita situa-se muito próximo do local de amostragem da amostra E 4, mas a observação dos dados disponibilizados no Anexo III não indica qualquer tipo de diferença acentuada relativamente aos teores das restantes amostras de rocha. Por último, convém referir que a análise estatística foi realizada com base em 4 amostras, número insuficiente para se ter uma matriz de dados minimamente real.



## 4.6. Beja

### 4.6.1. Amostras de Rocha

Os valores relativos aos teores dos 36 elementos analisados para os gabros de Beja podem ser visualizados no Anexo III. Os elementos Ag, As, Bi, Cd, Hg, Sb, Se, Th, Tl, U e W apresentam teores inferiores ao limite de detecção do método de análise para mais do que 60% das amostras, pelo que não serão discutidos neste estudo. A exceção diz respeito ao As, pois será realizada a cartografia de teores e far-se-á um comentário referente à análise estatística univariada.

A cartografia pontual dos teores de As existentes nas amostras dos gabros de Beja está apresentada na figura 4.19.

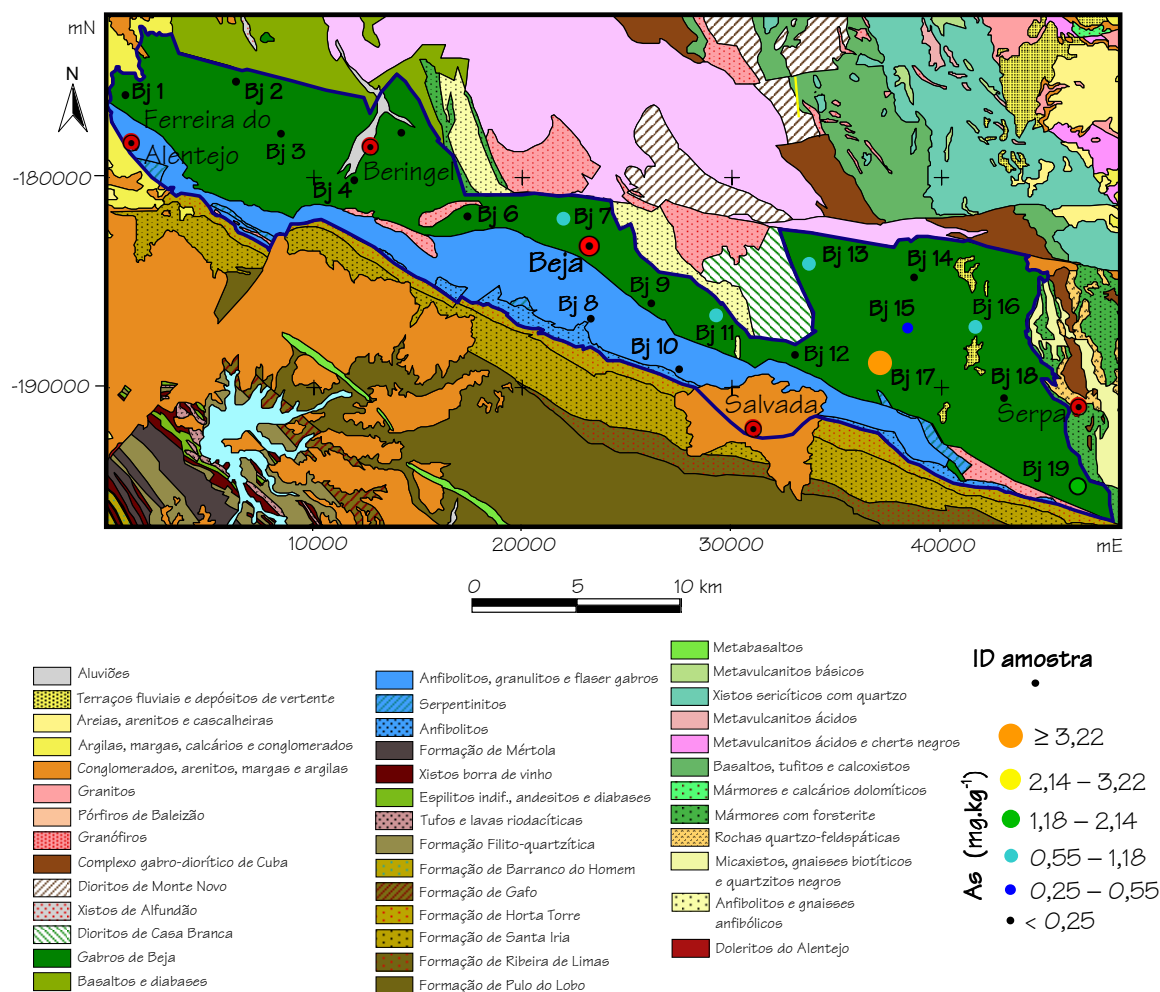


Figura 4.19 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de rocha de Beja.

Os diferentes percentis utilizados para a elaboração do mapa apresentado na figura 4.19 podem ser observados no Quadro 4.49.

**Quadro 4.49 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de rocha em Beja (n = 19 amostras).**

Elemento	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	P 95	P 97,5
As (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,25	0,25	0,25	0,55	1,18	2,14	3,22

É necessário referir que na figura 4.19 não estão indicados teores em As junto com a referência da amostra. Esta opção foi tomada no caso de Beja porque caso contrário a figura, já de si densa em termos de informação, ficaria bastante confusa, para além do facto dos teores em As se situarem abaixo do limite de detecção para a maioria das amostras.

#### 4.6.1.1. Análise Estatística Univariada

No Quadro 4.50 estão indicados os valores calculados para os parâmetros estatísticos média, mediana, mínimo, máximo e amplitude para os gabros de Beja. Estão também indicados os valores médios propostos por Reimann & Caritat (1998) para gabros em geral. Os parâmetros referidos dizem respeito a 26 variáveis, atribuídas aos teores nos elementos Al, As, Au, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Sr, Ti, V e Zn.

**Quadro 4.50 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Beja e teores médios propostos na bibliografia para gabros (n = 19 amostras)**

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude	Valores bibliografia <sup>(a)</sup>
Al (%)	4,3	4,1	1,0	2,3	6,1	7,7	6,7	8,3
As (µg.kg <sup>-1</sup> )	0,64	0,25	0,25	0,25	0,55	4,30	4,05	0,7
Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	0,70	0,60	0,25	0,25	1,00	2,10	1,85	1,5
B (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,53	1,00	0,25	0,50	2,00	8,00	7,75	8
Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	36	34	16	23	46	64	48	330
Ca (%)	3,2	2,7	1,0	1,8	4,6	5,9	4,9	7,4
Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	20	19	2	14	26	42	40	45
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	48	38	9	22	72	141	132	250
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	57	49	8	29	68	145	137	90
Fe (%)	2,25	1,80	0,45	1,63	2,88	6,36	5,91	8,6

Quadro 4.50 (continuação) – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de rocha de Beja e teores médios propostos na bibliografia para gabros (n = 19 amostras)

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude	Valores bibliografia <sup>(a)</sup>
Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	6,8	5,0	3,0	5,0	9,0	11,0	8,0	17
K (%)	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,06	0,04	0,8
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,9	1,0	0,5	0,5	2,0	7,0	6,5	6
Mg (%)	1,61	1,86	0,25	0,55	2,19	3,54	3,29	4,6
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	351	325	144	192	411	857	713	1500
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,82	0,80	0,40	0,60	1,00	1,40	1,00	1,2
Na (%)	0,56	0,58	0,04	0,39	0,75	0,90	0,86	2
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	52	44	9	19	91	114	105	130
P (%)	0,027	0,004	0,001	0,002	0,009	0,219	0,218	0,12
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,0	0,6	0,2	0,4	0,9	4,1	3,9	4
S (%)	0,11	0,09	0,05	0,05	0,11	0,60	0,55	0,9
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	4,0	2,0	0,6	1,3	3,5	25,4	24,8	35
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	130	114	24	76	185	231	207	400
Ti (%)	0,060	0,048	0,008	0,021	0,086	0,194	0,186	1
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	78	26	3	11	103	592	589	260
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	18	16	6	14	23	36	30	100

<sup>(a)</sup>Reimann & Caritat (1998)

Analisando os dados apresentados no Quadro 4.50 e no Anexo III, verifica-se que:

- No que respeita ao As, mais de 60% amostras (13 amostras em 19) apresentam teores neste elemento inferiores ao limite de detecção do equipamento de análise, e o teor mais elevado registado pertence à amostra Bj 17, com 4,3 mg.kg<sup>-1</sup> de As. Reimann & Caritat (1998) sugerem uma concentração média em As nos gabros de 0,7 mg.kg<sup>-1</sup>. No caso de Beja, para além da amostra já mencionada, existem ainda as amostras Bj 13 e Bj 19 com teores acima daquele teor médio (1,0 e 1,9 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente);
- Os 6 elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg e Na) apresentam para todas as amostras teores inferiores aos propostos por Reimann & Caritat (1998);
- No que respeita aos elementos menores Mn, P, S e Ti, novamente todas as amostras apresentam teores inferiores aos propostos pelos autores supracitados;

- Os restantes elementos englobam-se no grupo dos elementos traço, e regra geral também se caracterizam por apresentar teores inferiores aos propostos pelos autores mencionados. Assim, algumas amostras apresentam teores em certos elementos mais elevados do que a média proposta pela bibliografia. São os casos das amostras Bj 1 e Bj 2 para o Cu, Bj 11 e Bj 13 para o Mo e Bj 17 para o V.

Analisando conjugadamente os valores dos estatísticos apresentados no Quadro 4.50, é notório que:

- As diferenças mais acentuadas entre a média e a mediana (média > mediana) estão associadas aos elementos Cr, Fe, Ga, Ni, Sr e V. Este facto pressupõe a presença de amostras com teores elevados;
- Existem valores mais elevados de amplitude relativamente aos elementos Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sc, Sr, Ti, V e Zn, o que leva a pressupor que a dispersão de dados na matriz das variáveis referidas é mais elevada.

No Quadro 4.51 apresentam-se os valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria correspondentes às 26 variáveis em questão.

**Quadro 4.51 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Beja (n = 19 amostras).**

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al (%)	48	2,0	3,4	0,13
As ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	151	0,97	0,30	3,35
Au ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	77	0,54	0,75	1,26
B ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	111	1,7	1,5	3,37
Ba ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	42	15	23	0,46
Ca (%)	50	1,6	2,8	0,15
Co ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	46	9,3	11,3	0,41
Cr ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	74	36	50	1,28
Cu ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	66	37	39	1,30
Fe (%)	58	1,3	1,3	1,72
Ga ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	38	2,6	4,0	0,20

Quadro 4.51 (continuação) – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de rocha de Beja (n = 19 amostras).

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
K (%)	38	0,01	0,01	1,57
La (mg.kg <sup>-1</sup> )	111	2,1	1,5	1,82
Mg (%)	59	0,95	1,64	0,13
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	53	186	219	1,26
Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	36	0,29	0,40	0,50
Na (%)	40	0,23	0,36	-0,70
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	71	37	71	0,56
P (%)	218	0,060	0,007	2,69
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	106	1,1	0,5	2,19
S (%)	110	0,12	0,06	3,76
Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	147	5,8	2,2	3,18
Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	48	63	109	-0,07
Ti (%)	90	0,054	0,065	1,38
V (mg.kg <sup>-1</sup> )	174	135	92	3,40
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	42	7,4	9,0	0,60

A análise conjunta dos dados apresentados no Quadro 4.51 permite afirmar que:

- Com coeficientes de variação superiores a 100%, os elementos B, La, P, Pb, S, Sc e V são os que apresentam uma dispersão de dados mais forte, principalmente o P, com um coeficiente de variação superior a 200%. As variáveis Au, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Ti apresentam valores do estatístico em questão inferiores aos mencionados (entre 50 e 90%), mas ainda assim a dispersão de dados é considerada elevada. Para os restantes elementos os valores de coeficiente de variam entre 36 e 48%;
- Por ordem decrescente de variabilidade em torno da média, os elementos ordenam-se da seguinte forma: P > V > Sc > La, B > S > Pb > Ti > Au > Cr > Ni > Cu > Mg > Fe > Mn > Ca > Sr, Al > Co > Ba, Zn > Na > K, Ga > Mo;

- O grupo formado pelas variáveis Ba, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Sr e V é o que apresenta maiores intervalos interquartil, o que indica uma maior variabilidade dos dados em torno da média;
- Os elementos Cr, Cu, Fe, K, La, Mn, P, Pb, S, Sc, Ti e V apresentam coeficientes de assimetria superiores a 1 (superiores a 2 no caso do P e do Pb e a 3 relativamente ao S, ao Sc e ao V), o que indica que os teores mais elevados apresentam maior dispersão. Apesar dos valores serem muito próximos de zero, os coeficientes de assimetria do Ca e o Sr são negativos, significando que para estes 2 elementos a dispersão mais marcante refere-se aos teores mais baixos.

#### 4.6.1.2. Análise Estatística Bivariada

Os coeficientes de correlação de Pearson (azul) e de Spearman (vermelho) calculados para as amostras de rocha de Beja estão indicados no Quadro 4.52. A negrito indicam-se os coeficientes de correlação superiores a 0,50 e a classificação de intermédio, elevado ou muito elevado reporta-se aos seguintes intervalos de variação do estatístico em questão: 0,50-0,70, 0,70-0,85 e  $\geq 0,86$ , respectivamente.

A análise do Quadro 4.52 permite afirmar o seguinte:

- A variável Al apresenta um coeficiente de correlação elevado com a variável Ga. Valores de coeficiente de correlação muito elevados são observados para os pares Al/Ca, Al/Na e Al/Sr, provavelmente explicados pela presença de plagioclases e feldspatos e pelo facto do Sr poder entrar na constituição desses minerais (Foregs Atlas, 2007 – W 43);
- A variável Au caracteriza-se por estar correlacionada com as variáveis Cr, Fe, S e Zn através de coeficientes intermédios;
- A variável B apresenta uma correlação linear somente com uma única variável (K) e o valor do coeficiente de correlação é intermédio;

Quadro 4.52 – Coeficientes de correlação de Spearman (vermelho) e Pearson (azul) para as amostras de rocha de Beja (n = 19 amostras).

	Al	Au	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sc	Sr	Ti	V	Zn
Al	1	0,33	0,14	0,34	0,95	0,35	0,22	0,21	0,04	0,85	0,13	-0,06	0,43	0,19	-0,43	0,87	0,41	-0,20	0,20	0,43	0,06	0,96	-0,45	-0,34	-0,03
Au	0,31	1	0,42	0,48	0,36	0,49	0,65	0,33	0,54	0,43	0,19	0,13	0,40	0,39	-0,20	0,26	0,31	0,14	0,23	0,65	0,17	0,28	0,16	0,40	0,53
B	-0,15	0,15	1	0,40	0,21	-0,03	0,03	-0,01	-0,12	0,30	0,61	0,38	-0,19	-0,15	-0,21	0,08	-0,24	0,41	0,49	0,31	0,44	0,17	0,30	0,22	0,07
Ba	0,33	0,37	0,01	1	0,40	-0,07	0,22	0,15	0,15	0,59	0,46	0,34	-0,04	0,12	-0,54	0,22	-0,11	0,38	0,74	0,12	0,62	0,41	0,27	0,20	0,29
Ca	0,95	0,30	-0,05	0,39	1	0,34	0,25	0,23	0,14	0,93	0,14	0,00	0,43	0,26	-0,53	0,79	0,26	-0,09	0,19	0,48	0,22	0,95	-0,34	-0,20	0,04
Co	0,29	0,47	-0,08	-0,06	0,33	1	0,65	0,53	0,72	0,30	-0,48	-0,49	0,89	0,79	-0,09	0,29	0,70	-0,49	-0,15	0,43	-0,24	0,16	-0,27	0,01	0,58
Cr	0,03	0,56	-0,08	0,21	0,02	0,65	1	0,32	0,58	0,26	-0,02	-0,19	0,57	0,52	-0,24	0,15	0,60	-0,01	-0,05	0,47	-0,06	0,12	0,09	0,36	0,43
Cu	0,26	0,34	-0,07	0,06	0,25	0,44	0,11	1	0,49	0,36	-0,26	-0,07	0,35	0,41	0,05	0,21	0,31	-0,12	0,13	0,51	0,10	0,10	-0,05	0,25	0,44
Fe	0,02	0,36	-0,05	0,14	0,21	0,79	0,51	0,29	1	0,29	-0,27	-0,06	0,71	0,87	-0,01	0,05	0,23	-0,05	-0,01	0,28	0,21	-0,05	0,21	0,47	0,90
Ga	0,86	0,37	-0,01	0,54	0,96	0,32	0,06	0,26	0,34	1	0,27	0,20	0,37	0,33	-0,50	0,72	0,10	0,10	0,38	0,48	0,49	0,87	-0,12	0,04	0,26
K	0,16	0,06	0,42	0,55	0,20	-0,40	-0,13	-0,24	-0,22	0,31	1	0,58	-0,47	-0,44	-0,13	0,14	-0,37	0,64	0,53	0,07	0,52	0,26	0,46	0,33	-0,13
La	-0,46	-0,16	0,53	0,05	-0,36	-0,44	-0,38	-0,17	-0,11	-0,22	0,28	1	-0,43	-0,19	0,13	-0,04	-0,61	0,88	0,47	0,11	0,74	0,04	0,68	0,50	0,17
Mg	0,38	0,37	-0,30	-0,15	0,36	0,87	0,57	0,32	0,64	0,29	-0,50	-0,56	1	0,88	-0,25	0,46	0,64	-0,48	-0,20	0,23	-0,16	0,25	-0,32	-0,10	0,59
Mn	0,15	0,37	-0,17	0,08	0,31	0,78	0,48	0,25	0,92	0,38	-0,35	-0,22	0,78	1	-0,19	0,26	0,39	-0,29	-0,05	0,14	0,10	0,05	-0,07	0,09	0,80
Mo	-0,48	-0,15	0,31	-0,48	-0,55	-0,16	-0,22	-0,07	-0,20	-0,51	-0,01	0,57	-0,27	-0,33	1	-0,41	-0,07	0,06	-0,18	-0,05	-0,19	-0,43	0,22	0,19	0,10
Na	0,87	0,31	-0,13	0,15	0,81	0,27	0,05	0,21	0,01	0,72	0,17	-0,58	0,43	0,19	-0,51	1	0,37	-0,26	0,01	0,26	0,03	0,83	-0,49	-0,40	-0,02
Ni	0,37	0,50	-0,26	-0,06	0,18	0,56	0,62	0,36	0,09	0,07	-0,38	-0,51	0,68	0,23	-0,08	0,41	1	-0,59	-0,23	0,22	-0,59	0,23	-0,57	-0,39	0,09
P	-0,39	-0,10	0,64	-0,07	-0,32	-0,22	-0,24	-0,07	-0,02	-0,20	0,19	0,87	-0,44	-0,21	0,62	-0,47	-0,36	1	0,42	0,03	0,73	-0,08	0,81	0,65	0,15
Pb	-0,04	0,26	0,13	0,68	-0,08	-0,12	0,26	-0,03	-0,07	0,05	0,54	0,05	-0,21	-0,17	-0,07	-0,16	0,03	-0,11	1	0,07	0,57	0,20	0,45	0,23	0,26
S	0,24	0,70	0,01	-0,10	0,23	0,37	0,29	0,21	0,23	0,25	-0,16	-0,12	0,30	0,30	0,08	0,30	0,38	-0,09	-0,14	1	0,07	0,39	0,00	0,39	0,17
Sc	-0,04	0,09	0,08	0,27	0,25	0,42	0,15	0,11	0,82	0,40	0,01	0,11	0,22	0,73	-0,34	-0,06	-0,37	0,07	-0,06	0,06	1	0,17	0,64	0,53	0,41
Sr	0,97	0,27	-0,10	0,35	0,95	0,20	-0,03	0,18	0,01	0,89	0,31	-0,43	0,27	0,12	-0,48	0,90	0,23	-0,36	-0,06	0,21	0,02	1	-0,38	-0,29	-0,12
Ti	-0,56	-0,14	0,21	0,21	-0,43	-0,37	-0,17	-0,23	0,06	-0,25	0,36	0,75	-0,49	-0,09	0,39	-0,68	-0,55	0,43	0,39	-0,19	0,29	-0,52	1	0,83	0,41
V	-0,18	0,15	0,27	0,14	0,09	0,47	0,23	0,12	0,77	0,23	0,04	0,14	0,13	0,56	-0,12	-0,20	-0,35	0,18	0,01	0,10	0,90	-0,13	0,33	1	0,52
Zn	-0,15	0,36	0,03	0,18	-0,05	0,53	0,33	0,28	0,75	0,13	-0,18	0,32	0,44	0,68	0,24	-0,26	0,15	0,30	0,17	0,18	0,49	-0,21	0,37	0,44	1

- São observadas correlações significativas para os pares Ba/Ga, Ba/Mo, Ba/Sc e Ba/Pb. Nos 3 primeiros casos os coeficientes são intermédios (e negativo para Ba/Mo), enquanto que a associação Ba/Pb caracteriza-se por um coeficiente de correlação elevado;
- A variável Ca apresenta coeficientes de correlação intermédios (Ca/Mo), elevados (Ca/Na) e muito elevados (Ca/Ga e Ca/Sr). Refira-se que a variável Ca está inversamente correlacionada com a variável Mo. A associação Ca/Ga pode ser explicada pelo facto do Ga ser um elemento acessório que substitui o Al ou o Fe nas anfíbolas, nos feldspatos, nas micas ou nos minerais de argila, para além do facto das micas e dos feldspatos serem os principais minerais portadores de Ga nas rochas ígneas e metamórficas (Foregs Atlas, 2007 – W 31). A justificação para a associação Ca/Sr baseia-se no facto do Sr poder entrar na constituição dos feldspatos e/ou plagioclases (Foregs Atlas, 2007 – W 43);
- Foram calculados coeficientes de correlação entre 0,50 e 0,70 para as associações Co/Cr, Co/Cu, Co/Ni e Co/Zn, entre 0,71 e 0,85 para os pares Co/Fe e Co/Mn e maiores ou iguais a 0,86 para Co vs. Mg. Esta última associação pode ser justificada pelo facto de na fase inicial dos processos magmáticos o  $\text{Co}^{2+}$  poder substituir o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$ , pois estes iões apresentam carga e raio iónico semelhantes (Foregs Atlas, 2007 – W 30);
- A variável Cr apresenta correlações lineares e de índice intermédio com 4 variáveis – Fe, Mg, Mn e Ni;
- Para além das correlações já mencionadas, a variável Cu correlaciona-se ainda com a variável S. O coeficiente de correlação calculado é intermédio;
- Fe/Mg é uma associação que se caracteriza por apresentar um coeficiente de correlação intermédio. Já os pares Fe/Mn e Fe/Zn apresentam coeficientes de correlação muito elevados. A associação Fe/Mn pode ser justificada por uma variedade de factores (presença de anfíbolas ou olivinas, pelo facto destes 2 elementos pertencerem ao primeiro período de elementos de transição da tabela



peródica ou ainda pelo facto do ião  $Mn^{2+}$  poder substituir o ião  $Fe^{2+}$  nos minerais devidos às semelhanças dos raios iónicos (Foregs Atlas, 2007 – W 38). Quanto à associação Fe/Zn, nas rochas máficas o principal mineral portador de Zn é a magnetite (Foregs Atlas, 2007 – W 44), mineral que pode estar presente nos gabros de Beja;

- O coeficiente de correlação entre as variáveis Ga e Na é intermédio, mas entre a variável Ga e a variável Sr é muito elevado. A justificação para esta associação é a mesma mencionada para as associações Ca/Ga e Ca/Sr;
- K vs. La, P, Pb e Sc apresentam sempre coeficientes de correlações com valores intermédios;
- Os coeficientes de correlação para as associações La/Ni e La/Ti são intermédios (negativo no caso La/Ni). Valores elevados e muito elevados relativos ao estatístico em questão foram calculados para os pares La/Sc e La/P, respectivamente. O facto da apatite poder conter pequenas quantidades de La pode ser a justificação para a associação encontrada (Foregs Atlas, 2007 – W 32);
- A variável Mg está linearmente correlacionada com as variáveis Ni e Zn (valores de coeficiente de correlação intermédios) e com a variável Mn (valores de coeficiente de correlação muito elevados), justificado facto do ião  $Mn^{2+}$  poder substituir o  $Mg^{2+}$  nos minerais devido às semelhanças entre os raios iónicos (Foregs Atlas, 2007 – W 38);
- Mn/Zn é uma associação que apresenta uma correlação de grau intermédio;
- Para além das correlações já mencionadas, a variável Mo não está correlacionada com nenhuma outra variável;
- O par Na/Sr está correlacionado através de um coeficiente elevado;
- A variável Ni correlaciona-se sempre com valores negativos e intermédios. As variáveis correlacionadas com o Ni são P, Sc e Ti;

- O par P/V caracteriza-se por apresentar um coeficiente de correlação intermédio, enquanto que para as associações P/Sc e P/Ti foram determinados coeficientes de correlação elevados;
- A variável Pb está directamente correlacionada com a variável Sc através de um coeficiente intermédio;
- Para além das correlações já apresentadas para a variável S, esta não apresenta mais nenhuma correlação;
- Sc/Ti e Sc/V são associações com coeficientes de correlação intermédios;
- Para além das correlações já apresentadas, a variável Sr não apresenta mais nenhuma correlação;
- O par Ti/V caracteriza-se por apresentar um coeficiente de correlação elevado;
- O coeficiente de correlação da associação V/Zn é intermédio.

As correlações apresentadas para as amostras dos gabros de Beja sugerem, na maioria dos casos, valores intermédios a altos, mas muitas dessas correlações acabam por ser significativas uma vez mais à custa de amostras com teores anómalos. São os casos, por exemplo, dos pares Al/Ga, Ba/Mo, Cr/Cr, K/Pb, Ni/P e Ni/Sc, entre outros. Já nos casos referentes aos coeficientes de correlação muito elevados, as associações são muito robustas, pois, exceptuando o par La/P, os elevados teores de um elemento estão constantemente relacionados a elevados teores de outro. Na excepção mencionada, e apesar do coeficiente de correlação ser muito elevado (0,88), a presença de amostras anómalas com elevados teores originam o coeficiente de correlação calculado.

Seguidamente resumem-se as associações cujos coeficientes de correlação apresentem valores maiores ou iguais a 0,86.

- o Al/Ca, Al/Na e Al/Sr – Presença de feldspatos e plagioclases e o Sr pode estar presente na composição química desses minerais;

- o *Ca/Ga e Ca/Sr* – O Ga pode substituir o Al ou o Fe nas anfíbolas, feldspatos, micas ou nos minerais de argila. Por sua vez o Sr pode fazer parte da composição química dos feldspatos e das plagioclases;
- o *Co/Mg* – O  $\text{Co}^{2+}$  pode substituir o  $\text{Mg}^{2+}$  devido às semelhanças nos raios iónicos;
- o *Fe/Mn e Fe/Zn* – Presença de anfíbolas ou olivina, ambos pertencem ao mesmo grupo de elementos de transição no quadro periódico e  $\text{Mn}^{2+}$  pode substituir  $\text{Fe}^{2+}$  devido às semelhanças no raio iónico. A magnetite pode ser um mineral portador de Zn e pode estar presente nos gabros de Beja;
- o *Ga/Sr* – Os feldspatos, as micas e os minerais de argila podem ter Ga e Sr na sua composição química;
- o *La/P* – A apatite, mineral que pode estar presente nos gabros de Beja, pode conter La na sua composição química;
- o *Mg/Mn* – O  $\text{Mn}^{2+}$  pode substituir o  $\text{Mg}^{2+}$  devido às semelhanças dos raios iónicos.

#### 4.6.2. Amostras de Água Subterrânea

Este tipo de amostras foi colhido quer em poços de grande diâmetro quer em furos domésticos pertencentes a residentes. Os resultados da análise multi-elementar realizada nas amostras de água subterrânea colhidas em Beja apresentam-se no Anexo IV. Da análise dos dados constata-se que pelo menos 60% do total de amostras colhidas apresenta teores em Ag, Au, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, Ir, La, Lu, Nb, Nd, Ni,  $\text{NO}_2^-$ , Os, Pd, Pr, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tm, W, Yb e Zr abaixo do limite de detecção do método de análise. Por este motivo estas variáveis não serão incluídas neste estudo.

No Quadro 4.53 indicam-se os percentis calculados para realizar a cartografia pontual dos teores em As nas águas subterrâneas (Figura 4.20).

Quadro 4.53 – Percentis 10, 25, 50, 75, 90, 95 e 97,5 da variável As para as amostras de água subterrânea em Beja (n = 6 amostras).

Elemento	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	P 95	P 97,5
As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,65	0,70	0,75	1,18	1,85	2,13	2,26

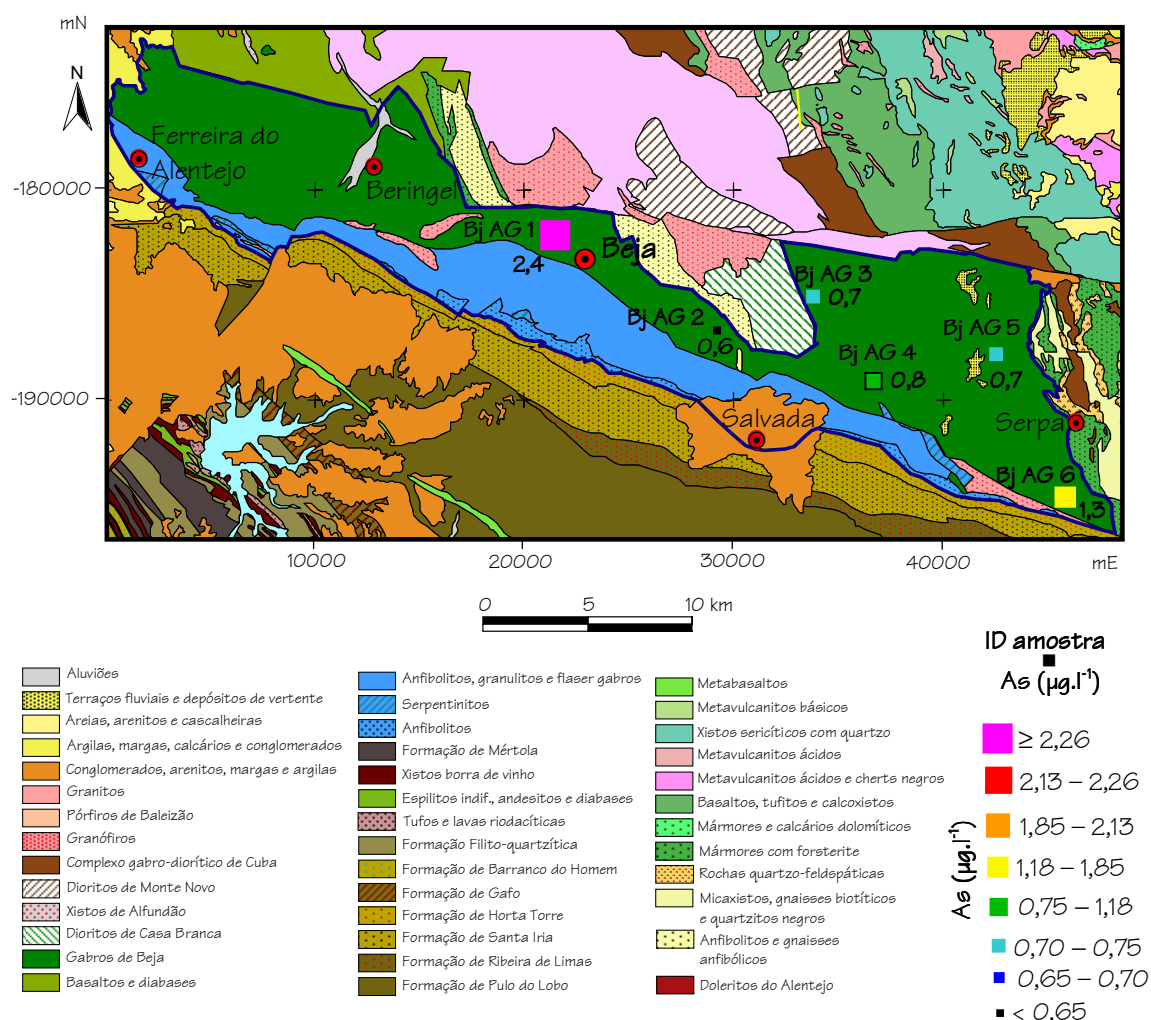


Figura 4.20 – Cartografia pontual dos teores de As nas amostras de água subterrânea em Beja.

Da observação da figura 4.20 constata-se que embora o número de amostras colhidas tenha sido baixo (devido à falta de pontos de amostragem), os teores em As distribuem-se aleatoriamente. A amostra com teor mais elevado encontra-se nas imediações da cidade de Beja. Devido aos baixos teores de As, a especiação deste metalóide não será realizada.

No Quadro 4.54 resumem-se os parâmetros pH, temperatura, condutividade, potencial redox referenciado, oxigénio dissolvido, teor total de sólidos dissolvidos (TDS)

medidos nas amostras de água subterrânea de Beja. Apresentam-se ainda os valores do balanço iónico, calculados com base na equação 4.2.

**Quadro 4.54 – Valores de pH, temperatura, condutividade, oxigénio dissolvido e balanço iónico para as amostras de água subterrânea de Beja.**

Amostra	pH	Temperatura (°C)	Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	Potencial redox (mV)	O <sub>2</sub> dissolvido (mg.l <sup>-1</sup> )	TDS (mg.l <sup>-1</sup> )	Balanço iónico (%)
Bj AG 1	8,3	18,1	1116	336	12,17	823	2,7
Bj AG 2	7,0	25,6	1237	335	3,71	851	3,2
Bj AG 3	7,6	17,6	729	366	3,97	583	3,2
Bj AG 4	7,0	24,2	1029	367	4,88	696	2,9
Bj AG 5	6,8	22,7	997	369	2,59	520	2,7
Bj AG 6	7,6	22,5	736	360	9,83	405	1,8

Da observação do Quadro 4.54 é possível constatar que apesar de apresentarem alguma variação, os valores de pH mantêm valores semelhantes. As águas subterrâneas colhidas em Beja apresentam características quase neutras a alcalinas, o que está em concordância com a natureza geológica da formação aquífera. Os valores da condutividade, tal como os do TDS, apresentam também alguma variação entre amostras, não definindo contudo zonas específicas de maior ou menor mineralização. O oxigénio dissolvido apresenta, também, alguma variabilidade e neste caso a diferença pode atingir quase 10% entre a amostra com maior teor de oxigénio dissolvido e aquela com menor concentração daquele parâmetro. Tal como para as restantes 5 zonas de estudo, também em Beja os resultados obtidos para os erros de análise das águas subterrâneas (dados pelo cálculo do balanço iónico) são baixos. Com os resultados a variar entre 1,8 e 3,2%, os balanços iónicos podem considerar-se aceitáveis de acordo com o proposto por Custodio & Llamas (1976). Para estes autores, erros entre 3 e 4% são aceitáveis para análises de amostras com condutividades entre 500 e 2000  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , respectivamente,

A figura 4.21 representa o diagrama de Piper onde estão assinaladas as amostras de água subterrânea de Beja de acordo com a concentração dos iões cálcio, sódio, magnésio, bicarbonatos, cloretos e sulfatos. Da sua observação conclui-se que as fácies hidroquímicas são bicarbonatada calco-sódica e bicarbonatada calco-magnésiana.

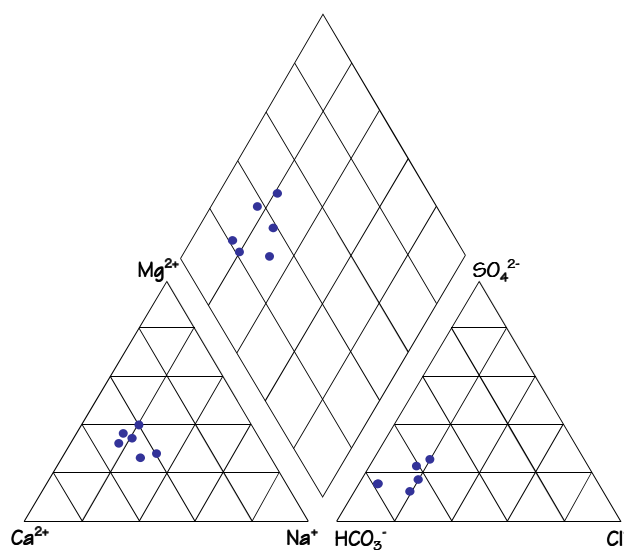


Figura 4.21 – Diagrama de Piper para as amostras de água subterrânea de Beja.

#### 4.6.2.1. Análise Estatística Univariada

No Quadro 4.55 apresentam-se os estatísticos média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude relativos às 30 variáveis em estudo, atribuídas aos teores em Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cl⁻, Cu, Fe, HCO₃⁻, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, NO₃⁻, P, Pb, Rb, Sc, Se, Si, SO₄²⁻, Sr, Tl, U, V, Y e Zn.

Quadro 4.55 – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Beja (n = 6 amostras).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Al (µg.l⁻¹)	1,8	1,0	1,0	1,0	3,0	4,0	3,0
As (µg.l⁻¹)	1,1	0,8	0,6	0,7	1,3	2,4	1,8
B (µg.l⁻¹)	18	15	11	14	24	28	17
Ba (µg.l⁻¹)	49	49	6	19	77	96	90
Br (µg.l⁻¹)	164	176	71	98	226	236	165
Ca (mg.l⁻¹)	89,0	86,4	74,0	76,6	100,2	110,0	36,0
Cl⁻ (mg.l⁻¹)	38	49	11	12	50	55	44
Cu (µg.l⁻¹)	4,9	4,7	0,9	4,1	7,2	8,0	7,1
Fe (µg.l⁻¹)	18	13	5	5	21	53	48
HCO₃⁻ (mg.l⁻¹)	338	328	310	312	370	380	70
K (mg.l⁻¹)	0,57	0,58	0,08	0,30	0,75	1,12	1,04
Li (µg.l⁻¹)	2,2	2,2	0,2	1,0	3,5	4,2	4,0
Mg (mg.l⁻¹)	39,6	37,2	32,2	35,4	39,3	56,4	24,2

Quadro 4.55 (continuação) – Valores de média, mediana, mínimo, 1º e 3º quartis, máximo e amplitude para as amostras de água subterrânea de Beja (n = 6 amostras)

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Amplitude
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,32	0,35	0,10	0,11	0,48	0,53	0,43
Mo ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,22	0,15	0,10	0,10	0,20	0,60	0,50
Na (mg.l <sup>-1</sup> )	50,1	45,5	28,5	35,2	72,1	73,8	45,2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	73	64	46	46	91	127	81
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	127	32	10	24	233	433	423
Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,17	0,10	0,05	0,05	0,10	0,60	0,55
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,35	0,29	0,12	0,13	0,52	0,72	0,6
Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	4	4	4	4	4	4	0
Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	1,0	1,1	0,5	0,8	1,3	1,4	0,9
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	13412	13237	11997	13058	13631	15312	3315
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	76	62	50	51	112	116	66
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	250	265	148	1839	297	340	192
Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,013	0,010	0,005	0,005	0,02	0,02	0,015
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,49	0,32	0,07	0,16	1,00	1,04	0,97
V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	19	18	9	20	20	35	26
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,03	0,02	0,01	0,01	0,05	0,08	0,07
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	9,3	6,7	2,8	4,4	14,0	20,9	18,1

A análise conjunta dos dados apresentados no Quadro 4.55 permite afirmar que:

- As diferenças mais acentuadas entre a média e a mediana (média > mediana) estão associadas aos analíticos B, Ca, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg, Na, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, P, Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Zn, pressupondo naqueles casos a presença de amostras com elevados teores;
- Por oposição, as variáveis Br, Cl<sup>-</sup> e Sr caracterizam-se por apresentarem diferenças mais acentuadas entre a média e a mediana (média < mediana), fazendo pressupor a presença de amostras com baixos teores nestas variáveis;
- Para as restantes variáveis, os valores da média e da mediana são semelhantes, indicando que a distribuição é aproximadamente simétrica;
- São imputados grandes valores de amplitude às variáveis Ba, Br, Ca, Cl<sup>-</sup>, Fe, K, Mg, Na, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, P, Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sr e Tl, o que indica uma dispersão de dados mais forte.

Os parâmetros estatísticos coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria estão indicados no Quadro 4.56.

**Quadro 4.56 – Valores do coeficiente de variação, desvio padrão, intervalo interquartil e coeficiente de assimetria para as amostras de água subterrânea de Beja (n = 6 amostras).**

Elemento	Coeficiente de variação (%)	Desvio padrão	Intervalo interquartil	Coeficiente de assimetria
Al ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	73	1,3	2	1,21
As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	64	0,69	0,48	1,86
B ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	38	6,7	10	0,94
Ba ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	73	36	57	0,09
Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	41	67	128	-0,45
Ca ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	16	14,5	23,6	0,47
Cl <sup>-</sup> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	54	20	38	-0,91
Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	51	2,5	3,1	-0,48
Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	103	19	16	1,63
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	9	30	58	0,74
K ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	64	0,36	0,45	0,24
Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	75	1,7	2,5	0,00
Mg ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	22	8,6	3,9	1,94
Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	61	0,19	0,37	-0,18
Mo ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	90	0,19	0,10	2,12
Na ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	39	19,7	36,9	0,32
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	45	33	45	0,86
P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	135	172	209	1,50
Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	128	0,21	0,05	2,38
Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	69	0,24	0,39	0,75
Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0	0	0	N/A
Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	34	0,36	0,50	-0,53
Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	8	1085	573	0,93
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	41	31	61	0,78
Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	29	72	113	-0,37
Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	66	0,008	0,015	0,00
U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	88	0,43	0,84	0,75
V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	45	8,6	3,9	1,26
Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	88	0,03	0,04	1,32
Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	75	7,0	9,6	1,00

N/A – Não aplicável



Através da análise comparativa dos dados apresentados quer no Quadro 4.56 pode-se afirmar o seguinte:

- Somente 3 elementos apresentam coeficientes de variação acima de 100%. São eles o Fe, o P e o Pb, o que indica que para estas 3 variáveis a dispersão de dados é muito forte. Os analíticos Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cl<sup>-</sup>, Cu, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Rb, Se, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sr, Tl, U, V, Y e Zn apresentam coeficientes de variação entre 16 e 90% e apesar de serem valores inferiores aos referidos no 1º ponto, indicam também uma dispersão de dados bastante forte. Somente as variáveis HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Si apresentam coeficientes de variação inferiores a 10%, o que significa que a dispersão de dados destas variáveis é pequena. O Sc não apresenta variabilidade de dados;
- Ordenando por ordem decrescente a variabilidade dos analíticos em torno da média, obtém-se a seguinte sequência: P > Pb > Fe > Mo > Y, U > Li, Zn > Ba, Al > Rb > Tl > K, As > Mn > Cl<sup>-</sup> > Cu > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, V > Br, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Na > B > Se > Sr > Mg > Ca > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Si > Sc;
- No que respeita aos valores dos intervalos interquartil, verifica-se que os maiores valores pertencem às variáveis Ba, Br, Ca, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K, Mg, Na, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, P, Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Sr, o que indica que a variabilidade em torno da média para as variáveis mencionadas é elevada;
- Os coeficientes de assimetria maiores ou iguais a 1 estão associados aos analíticos Pb, Mo (nestes 2 casos são superiores a 2), Al, As, Fe, Mg, P, Y, V e Zn, significando que a dispersão de dados dá-se no sentido das amostras com elevados teores. Valores do estatístico em questão entre 0 e 1 estão relacionados com as variáveis B, Ba, Ca, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K, Na, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Rb, Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e U, enquanto que o Li e o Tl apresentam um coeficiente de assimetria de zero (distribuição simétrica). Os valores negativos deste parâmetro estatístico (e que indicam que a dispersão de dados é maior nas amostras com baixos teores) reportam-se aos elementos/iões Br, Cl<sup>-</sup>, Cu, Mn, Se e Sr.

#### 4.6.2.2. Análise Estatística Bivariada

O Quadro 4.57 representa a matriz de correlação de Pearson (a azul) e de Spearman (a vermelho) onde se assinalam a negrito os valores significativos (acima de 0,50). Tal como tem vindo a ser habitual no decurso deste capítulo, as correlações serão de apelidadas de intermédias para coeficientes entre 0,50 e 0,70, de elevadas entre 0,71 e 0,85 e de muito elevadas quando forem maiores ou iguais a 0,86. Igualmente, a análise só será realizada para os analíticos As, Fe,  $\text{HCO}_3^-$ , Mn,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e apesar de no Quadro 4.57 não estarem representadas as correlações com as variáveis pH, condutividade (Cond), potencial redox (Redox), teor total de sólidos dissolvidos (TDS) e oxigénio dissolvido ( $\text{O}_2$  diss), essas correlações foram calculadas e serão mencionadas no texto sempre que for pertinente fazê-lo.

A análise do Quadro 4.57 permite constatar o seguinte:

- A variável As correlaciona-se com a variável Fe mediante um coeficiente negativo e intermédio e com a variável bicarbonatos por intermédio de um coeficiente negativo e elevado. O par As/pH apresenta um coeficiente de correlação de 0,81 e As/ $\text{O}_2$  diss de 0,90;
- Para além da correlação com o As, a variável Fe correlaciona-se apenas com o teor total de sólidos dissolvidos. O coeficiente de correlação calculado foi de 0,64;
- A variável bicarbonatos correlaciona-se com as restantes variáveis sempre através de valores negativos, significando que elevados teores de  $\text{HCO}_3^-$  correspondem baixos teores dos analíticos correlacionados e vice-versa. Desta maneira, os pares  $\text{HCO}_3^-/\text{Mn}$  e  $\text{HCO}_3^-/\text{NO}_3^-$  apresentam coeficientes de correlação intermédios, enquanto que o par  $\text{HCO}_3^-/\text{pH}$  apresenta um coeficiente de correlação elevado (-0,83). A associação  $\text{HCO}_3^-/\text{O}_2$  diss caracteriza-se por apresentar um coeficiente de correlação muito elevado (-0,94);
- A associação Mn/pH apresenta um coeficiente de correlação muito elevado (0,89), enquanto que Mn vs. Redox apresenta um valor para o mesmo parâmetro de -0,64.

Quadro 4.57 – Coeficientes de correlação de Spearman (vermelho) e Pearson (azul) para as amostras de água subterrânea de Beja (n = 6 amostras).

	Al	As	B	Ba	Br	Ca	Cl <sup>-</sup>	Cu	Fe	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	Pb	Rb	Se	Si	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sr	Tl	U	V	Y	Zn
Al	1	0,55	-0,15	-0,37	-0,03	0,44	0,54	0,10	0,11	-0,78	-0,17	-0,67	0,54	0,07	0,07	-0,03	0,57	0,07	0,73	0,07	0,05	0,37	0,54	0,27	-0,12	-0,36	0,54	0,00	0,27
As	0,39	1	-0,26	-0,49	-0,29	-0,35	0,38	-0,75	-0,65	-0,84	-0,06	-0,60	0,06	0,49	0,70	-0,38	0,22	-0,03	-0,02	0,64	-0,15	0,49	0,06	-0,38	0,59	-0,35	0,81	-0,43	-0,55
B	-0,37	-0,37	1	-0,46	0,03	-0,12	0,06	0,12	-0,12	0,29	0,32	-0,49	0,12	0,12	-0,03	-0,12	-0,18	0,67	-0,13	-0,17	0,07	0,23	0,06	0,23	0,10	-0,29	-0,64	0,13	-0,06
Ba	-0,50	-0,37	-0,35	1	0,71	0,37	0,14	0,26	0,21	0,60	0,14	0,84	-0,14	-0,66	-0,06	0,77	0,03	-0,43	0,25	-0,49	0,61	-0,09	0,09	0,43	-0,68	0,90	-0,03	0,68	0,54
Br	0,11	0,00	-0,16	0,57	1	0,54	0,71	0,20	-0,03	0,43	0,54	0,26	0,26	-0,54	0,28	0,94	0,33	0,09	0,56	-0,49	0,99	0,43	0,54	0,77	-0,68	0,84	0,03	0,97	0,66
Ca	0,44	-0,05	-0,45	0,24	0,58	1	0,43	0,77	0,70	-0,03	0,31	0,06	0,77	-0,26	-0,34	0,71	0,76	0,26	0,80	-0,31	0,49	-0,14	0,83	0,60	-0,68	0,41	0,09	0,62	0,94
Cl <sup>-</sup>	0,52	0,21	-0,22	0,21	0,90	0,69	1	-0,14	-0,33	-0,26	0,49	-0,41	0,49	-0,14	0,62	0,60	0,58	0,26	0,68	-0,09	0,81	0,77	0,71	0,60	-0,29	0,38	0,49	0,65	0,37
Cu	0,31	-0,45	0,08	0,09	0,47	0,83	0,56	1	0,94	0,31	-0,03	0,23	0,43	-0,37	-0,83	0,37	0,27	0,14	0,49	-0,54	0,09	-0,49	0,37	0,49	-0,68	0,12	-0,49	0,38	0,83
Fe	-0,14	-0,52	-0,13	0,38	0,25	0,74	0,15	0,78	1	0,15	-0,15	0,31	0,39	-0,21	-0,89	0,21	0,29	0,03	0,36	-0,33	-0,15	-0,70	0,27	0,21	-0,52	0,03	-0,33	0,13	0,70
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,68	-0,58	0,30	0,78	0,58	0,06	0,20	0,24	0,35	1	0,09	0,67	-0,43	-0,60	-0,31	0,37	-0,52	-0,14	-0,19	-0,66	0,32	-0,14	-0,31	0,37	-0,49	0,49	-0,77	0,50	0,26
K	-0,15	0,57	0,12	0,00	0,43	0,17	0,40	0,01	0,01	0,16	1	-0,09	0,60	0,37	0,46	0,60	0,58	0,77	0,00	0,31	0,58	0,09	0,66	0,09	0,10	0,55	0,14	0,44	0,20
Li	-0,69	-0,51	-0,21	0,95	0,32	0,04	-0,09	-0,03	0,38	0,78	-0,13	1	-0,41	-0,46	-0,31	0,38	-0,28	-0,52	-0,20	-0,32	0,12	-0,49	-0,32	0,00	-0,40	0,65	-0,23	0,24	0,23
Mg	0,55	0,81	-0,21	-0,37	0,34	0,42	0,60	0,14	-0,11	-0,40	0,73	-0,60	1	0,37	0,00	0,43	0,94	0,71	0,52	0,26	0,29	-0,09	0,94	0,20	-0,10	0,12	0,31	0,26	0,54
Mn	-0,16	0,64	-0,03	-0,47	-0,59	-0,36	-0,52	-0,56	-0,26	-0,53	0,42	-0,36	0,35	1	0,31	-0,43	0,33	0,60	-0,49	0,94	-0,46	-0,26	0,14	-0,77	0,88	-0,38	0,37	-0,65	-0,54
Mo	0,32	0,96	-0,21	-0,30	0,22	-0,02	0,38	-0,35	-0,51	-0,38	0,73	-0,47	0,86	0,52	1	0,12	0,16	0,15	-0,12	0,46	0,41	0,68	0,15	-0,12	0,42	0,23	0,62	0,08	-0,43
Na	-0,24	-0,08	-0,05	0,71	0,93	0,45	0,70	0,36	0,32	0,77	0,55	0,52	0,21	-0,45	0,15	1	0,52	0,14	0,56	-0,37	0,90	0,14	0,66	0,66	-0,68	0,90	0,09	0,91	0,77
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,61	0,65	-0,46	-0,17	0,44	0,71	0,68	0,36	0,19	-0,36	0,59	-0,42	0,92	0,18	0,67	0,29	1	0,52	0,56	0,33	0,37	-0,03	0,94	0,15	-0,10	0,28	0,58	0,28	0,52
P	0,26	0,76	0,20	-0,68	-0,11	-0,03	0,12	-0,12	-0,28	-0,49	0,72	-0,74	0,82	0,69	0,79	-0,13	0,59	1	-0,03	0,37	0,14	-0,03	0,60	-0,03	0,29	-0,06	-0,09	0,09	0,09
Pb	0,82	-0,18	-0,28	-0,22	0,10	0,45	0,39	0,50	0,10	-0,38	-0,59	-0,34	0,03	-0,58	-0,25	-0,23	0,20	-0,28	1	-0,49	0,56	0,37	0,68	0,80	-0,74	0,20	0,22	0,64	0,80
Rb	0,07	0,89	-0,25	-0,41	-0,35	-0,25	-0,22	-0,60	-0,43	-0,58	0,52	-0,41	0,58	0,92	0,79	-0,29	0,42	0,75	-0,46	1	-0,41	-0,20	0,09	-0,83	0,88	-0,23	0,60	-0,65	-0,60
Se	0,06	0,22	-0,24	0,57	0,96	0,46	0,85	0,24	0,08	0,51	0,57	0,30	0,45	-0,39	0,42	0,92	0,49	0,02	-0,07	-0,10	1	0,55	0,58	0,75	-0,59	0,78	0,12	0,94	0,58
Si	0,05	0,09	0,42	-0,05	0,30	-0,48	0,27	-0,30	-0,73	0,22	0,05	-0,12	0,00	-0,33	0,25	0,21	-0,26	0,01	0,01	-0,16	0,33	1	0,14	0,49	-0,10	0,03	0,26	0,38	-0,09
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,31	0,47	-0,42	0,11	0,56	0,79	0,66	0,46	0,45	-0,04	0,69	-0,11	0,79	0,14	0,53	0,52	0,92	0,46	-0,02	0,31	0,59	-0,40	1	0,43	-0,29	0,35	0,37	0,53	0,66
Sr	0,28	-0,25	0,12	0,32	0,87	0,51	0,86	0,64	0,20	0,50	0,13	0,10	0,18	-0,82	-0,03	0,71	0,25	-0,20	0,41	-0,64	0,73	0,46	0,28	1	-0,88	0,38	-0,26	0,88	0,77
Tl	-0,14	0,61	0,05	-0,56	-0,71	-0,57	-0,62	-0,71	-0,48	-0,59	0,25	-0,42	0,22	0,96	0,47	-0,60	0,00	0,63	-0,51	0,88	-0,51	-0,15	-0,11	-0,86	1	-0,50	0,29	-0,80	-0,88
U	-0,46	-0,32	-0,02	0,87	0,82	0,32	0,48	0,29	0,38	0,91	0,34	0,76	-0,11	-0,52	-0,12	0,95	0,00	-0,39	-0,29	-0,44	0,79	0,16	0,29	0,61	-0,64	1	0,12	0,75	0,49
V	0,53	0,91	-0,57	-0,12	0,34	0,29	0,54	-0,18	-0,31	-0,43	0,55	-0,36	0,86	0,32	0,90	0,20	0,82	0,57	0,03	0,66	0,52	0,06	0,67	0,07	0,24	-0,06	1	-0,15	-0,14
Y	-0,31	-0,37	0,25	0,66	0,83	0,17	0,56	0,30	0,14	0,89	0,24	0,54	-0,12	-0,69	-0,12	0,87	-0,12	-0,36	-0,12	-0,59	0,76	0,52	0,07	0,80	-0,72	0,90	-0,14	1	0,77
Zn	0,10	-0,52	-0,23	0,55	0,62	0,85	0,55	0,87	0,85	0,48	-0,07	0,42	-0,06	-0,68	-0,45	0,57	0,26	-0,46	0,39	-0,67	0,43	-0,36	0,45	0,63	-0,85	0,59	-0,16	0,47	1

A variável Mn correlaciona-se ainda com o oxigénio dissolvido através de um coeficiente elevado (0,71);

- O coeficiente de correlação do par  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  é muito elevado, assim como os dos pares  $\text{NO}_3^-/\text{Cond}$  e  $\text{NO}_3^-/\text{TDS}$  (0,88 em ambos os casos). Já o par  $\text{NO}_3^-/\text{Redox}$  apresenta uma correlação inversa e com um valor intermédio (-0,64);
- A variável sulfatos está correlacionada com a condutividade e o teor total de sólidos dissolvidos através de um coeficiente de 0,89;
- O par  $\text{pH}/\text{O}_2$  diss apresenta uma correlação muito elevada (0,94);
- A variável condutividade correlaciona-se quer com o potencial redox (-0,64), quer com o teor total de sólidos dissolvidos (0,83);
- O potencial redox apresenta uma correlação intermédia e inversa com o teor total de sólidos dissolvidos. O coeficiente de correlação calculado foi de -0,60.

Os dados apresentados revelam a existência de variadas correlações, mas na realidade a maioria dessas associações são originadas pela existência de amostras anómalas. Exemplos deste facto são encontrados nas associações As/Fe, Fe/TDS, Mn/Redox, Redox/ $\text{SO}_4^{2-}$ , entre outras. Apesar do número de amostras não ser grande, existem associações que são reais, tais como TDS/ $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-/\text{TDS}$  e Mn/pH.

#### 4.6.3. Amostras de Água da Chuva

Os resultados das análises efectuadas à amostra da água da chuva colhida em Beja são apresentados no Anexo V. Nenhum comentário será realizado visto os resultados serem os esperados. O valor de pH obtido para este tipo de amostra foi de 7,0.

#### Síntese Interpretativa

As amostras dos gabros de Beja caracterizam-se por apresentar teores em As baixos, que atingem um máximo de  $4,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ . No entanto, a maioria das amostras

apresenta teores neste metalóide abaixo do limite de detecção do método de análise (em 13 das 19 amostras). Regra geral, as associações entre elementos que foram destacadas pelos coeficientes de correlação mais baixos estão condicionadas pela existência pontual de amostras anómalas que forçam a criação dessas correlações. Pelo contrário, as associações que apresentam coeficientes mais elevados são mais robustas, já que estão fortemente baseadas nas associações mineralógicas presentes.

No que respeita às amostras de águas subterrâneas, verifica-se que os teores em As são também baixos. Os teores medidos variam entre 0,6 e 2,4  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , uma gama de valores inferior a 10  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , a concentração máxima admitida para águas de consumo humano. A fácies hidroquímica, a variar entre a bicarbonatada calco-sódica e a bicarbonatada calco-magnésiana, está de acordo com a natureza geológica da formação aquífera. Também para o caso deste meio amostral, certas associações de variáveis definidas pelo cálculo dos coeficientes de correlação são devidas à presença de valores anómalos que condicionam a existência de correlações acima de 0,50.

## 5. Caracterização Mineralógica e Identificação das Fases Suporte

Com este capítulo pretende-se caracterizar em termos mineralógicos as amostras de rocha e sedimento que fazem parte deste trabalho. Apesar da presente secção ser também a apresentação dos resultados referentes à difracção de raios X, à microsonda electrónica e à extracção química selectiva sequencial, optou-se por apresentá-lo separadamente do Capítulo 4. Para além da justificação dada anteriormente, esta opção deve-se ao facto da caracterização mineralógica das rochas, dos sedimentos e dos solos ser o suporte deste estudo, pois é baseado nas características mineralógicas destes meios amostrais que todo o trabalho se desenvolve.

A caracterização das amostras de rochas, sedimento e solo baseou-se nas análises por difracção de raios X, microsonda electrónica e extracção química selectiva sequencial cujas metodologias foram anteriormente descritas. Neste capítulo seguir-se-á o esquema adoptado nos capítulos 1, 2 e 4, ou seja, a sua segmentação será novamente realizada com base nas áreas de estudo e não no tipo de amostras/ensaios, como aconteceu no capítulo 3. No final de cada ponto das áreas de estudo far-se-á uma síntese interpretativa.

Como foi anteriormente referido, as amostras seleccionadas para este tipo de análise foram aquelas que apresentavam os maiores teores em As para as seis zonas de estudo, apesar de na maioria dos casos (Baião, Cacia, Mamodeiro, Escusa e Beja) as concentrações em As não serem elevadas. Não obstante, a caracterização mineralógica baseada nas três técnicas em questão foi efectuada.

Para além da identificação dos minerais por difracção de raios X, também se procedeu à semi-quantificação destes. Uma vez que foi impossível realizar a distinção entre os vários minerais pertencentes ao grupo dos feldspatos potássicos, das plagioclases, das micas, das hornblendas e das anfíbolas, neste estudo adoptaram-se estas designações de carácter mais geral.

Relativamente à microsonda electrónica, esta técnica foi utilizada para identificar e retirar quaisquer dúvidas sobre a existência de certos minerais opacos, nomeadamente os de As, que foram previamente identificados pela difracção de raios X ou que devido à sua ténue presença não foram discriminados por aquela técnica ou pelo estudo realizado ao microscópio de luz branca transmitida.

A extracção química selectiva sequencial foi uma metodologia utilizada com o objectivo de se conhecerem as fases suporte do As. De modo a considerar-se que o tipo e sequência dos reagentes são adequados à extracção dos diferentes elementos, os índices de fiabilidade calculados após a totalidade das etapas que constituem a extracção química selectiva sequencial deverão variar entre 80 e 120% (Filipek & Owen, 1979 *in* Patinha, 2002). Os índices de fiabilidade relacionam os teores extraídos após o término da extracção química selectiva sequencial com o teor total existente nas amostras calculado previamente. A introdução dos brancos foi realizada com o objectivo de se verificar a existência de contaminações intra-laboratório. Assim, se as concentrações dos diferentes elementos derivadas das análises dos brancos forem nulas ou abaixo do limite de detecção do método de análise, pode-se concluir que não houve fenómenos de contaminação provenientes dos reagentes utilizados e do material de laboratório deficientemente lavado. Um método de controlar a repetitividade dos resultados consiste no cálculo do RSD% (equação 3.1). Durante os ensaios de extracção química selectiva sequencial, em cerca de 10% das soluções analisadas foram realizadas 5 leituras de modo a calcular o valor de RSD%. Ribani *et al.*, (2004) consideram que há repetitividade de resultados caso o valor de RSD% seja inferior a 20% para elementos traço e inferior a 2% para elementos maiores.

## 5.1. Vila Flor

### 5.1.1. Difracção de Raios X

Todas as amostras analisadas por difracção de raios X apresentam quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), filossilicatos e plagioclases. As percentagens de quartzo variam entre 45 e 72%,

enquanto que a semi-quantificação dos filossilicatos indicou, em geral, percentagens entre 17 e 31%. De entre os filossilicatos destacam-se o grupo das micas e os minerais de argila. No que respeita aos minerais de argila, nas amostras de Vila Flor foram identificadas clorite  $[\text{Fe, Mg, Al}]_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , caulinite  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  e ilite  $[(\text{K, H}_3\text{O})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]]$ . A percentagem relativa de clorite varia entre 3 e 10% e está presente nas amostras VF 2, VF 10 e VF 13, enquanto que a percentagem relativa de caulinite varia entre 2 e 14% tendo sido identificada nas amostras VF 1, VF 2, VF 6, VF 10 e VF 13. No que respeita à ilite, este mineral foi identificado em todas as amostras analisadas por difracção de raios X e apresenta percentagens relativas sempre superiores a 75%, podendo mesmo ser o único mineral de argila presente (amostras VF 7 e VF 11). Relativamente à presença de interstratificados, nas amostras VF 1 e VF 7 existem vestígios de ilite/esmectite, mas devido às baixas percentagens relativas não se procedeu à sua semi-quantificação.

No que respeita às plagioclases, este grupo de minerais apresenta percentagens relativas entre 6 e 24% de abundância.

Os feldspatos potássicos estão presentes nas amostras VF 2 e VF 10 e as percentagens relativas variam entre 2 e 7%, com o maior valor a pertencer à amostra VF 2.

A associação heulandite/clinoptilolite  $[(\text{Ca, Na})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} - 12\text{H}_2\text{O}/(\text{Na, K, Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} - 12\text{H}_2\text{O}]$  foi identificada nas amostras VF 2, VF 11 e VF 13. As percentagens relativas apresentam sempre o valor de 1% para as três amostras.

A ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) foi identificada nas amostras VF 1, VF 6 e VF 11, com percentagens relativas de 2% para a primeira amostra e 1% para as duas restantes. O mineral rútilo ( $\text{TiO}_2$ ) varia a sua concentração relativa entre 1 e 2% nas amostras VF 2 e VF 13.

Os minerais de arsénio identificados pela difracção de raios X foram a arsenopirite ( $\text{FeAsS}$ ), na amostra VF 10 com uma concentração relativa de 1%, e escorodite  $[\text{FeAsO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ , nas amostras VF 10 e VF 11 com concentração relativa de 1% também.



No Quadro 5.1 estão assinalados os minerais identificados por difracção de raios X bem como as suas percentagens relativas.

**Quadro 5.1 – Minerais identificados por difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de rocha de Vila Flor.**

	VF 1	VF 2	VF 6	VF 7	VF 10	VF 11	VF 13
Arsenopirite (%)	-	-	-	-	1	-	-
Escorodite (%)	-	-	-	-	1	1	-
Feldspatos K (%)	-	7	-	-	2	-	-
Filossilicatos (%)	23	17	17	22	27	18	31
Caulinite (%)	2	14	2	-	4	-	2
Clorite (%)	-	10	-	-	3	-	4
Illite (%)	98	76	98	100	93	100	94
Heuland./Clinopt. (%)	-	1	-	-	-	1	1
Ilmenite (%)	2	-	1	-	-	1	-
Plagioclases (%)	11	10	6	7	19	24	12
Quartzo (%)	58	61	72	66	45	53	50
Rútilo	-	2	-	-	-	-	1

Nota: o hífen indica que o mineral não foi identificado devido à sua inexistência ou à baixa concentração.

## 5.1.2. Microsonda Electrónica

Esta técnica foi aplicada em cinco amostras (VF 1, VF 7, VF 10, VF 11 e VF 13) por apresentarem os teores mais elevados em As. As análises realizadas nos minerais opacos e de tonalidade mais escura das amostras de Vila Flor confirmaram, regra geral, os resultados obtidos com a análise por difracção de raios X. Assim, as análises por microsonda electrónica identificaram a presença de ilmenite, rútilo, arsenopirite e escorodite. A limonite [FeO(OH)] foi também identificada.

Os minerais opacos determinados por microsonda electrónica foram o rútilo (presença pontual na amostra VF 7 apesar dos dados obtidos pela difracção de raios X não terem indicado a possível presença deste mineral) (Fig 5.1), a ilmenite (Fig. 5.2) e a arsenopirite (Fig. 5.3). O segundo mineral está também frequentemente presente na amostra VF 1, enquanto que o terceiro aparece com muita frequência e somente na amostra VF 10.

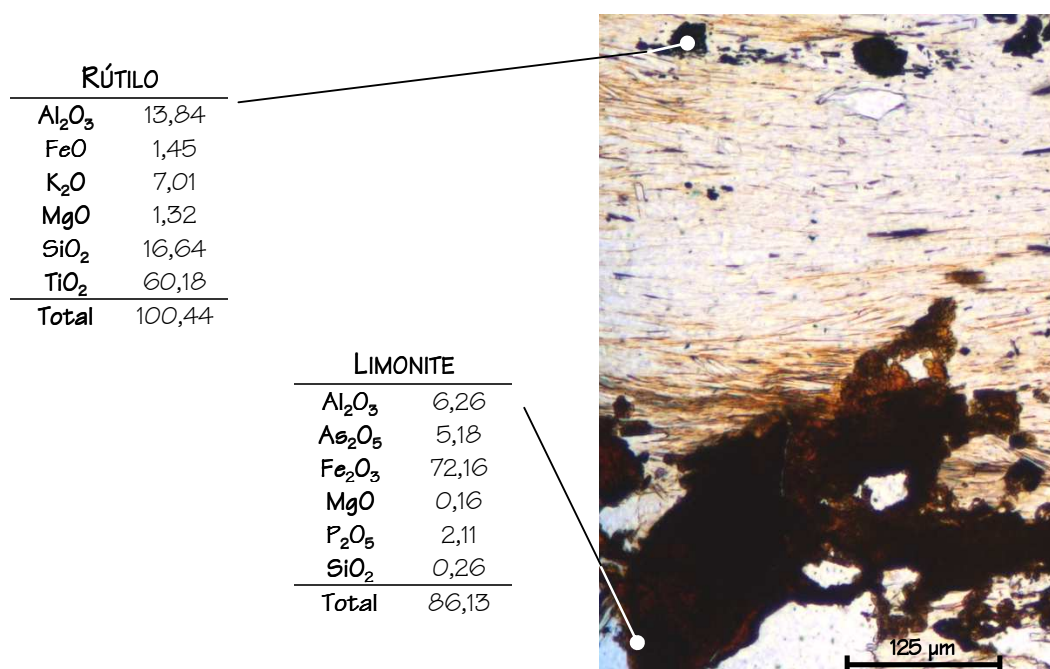


Figura 5.1 – Pormenor da amostra VF 7 observada ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

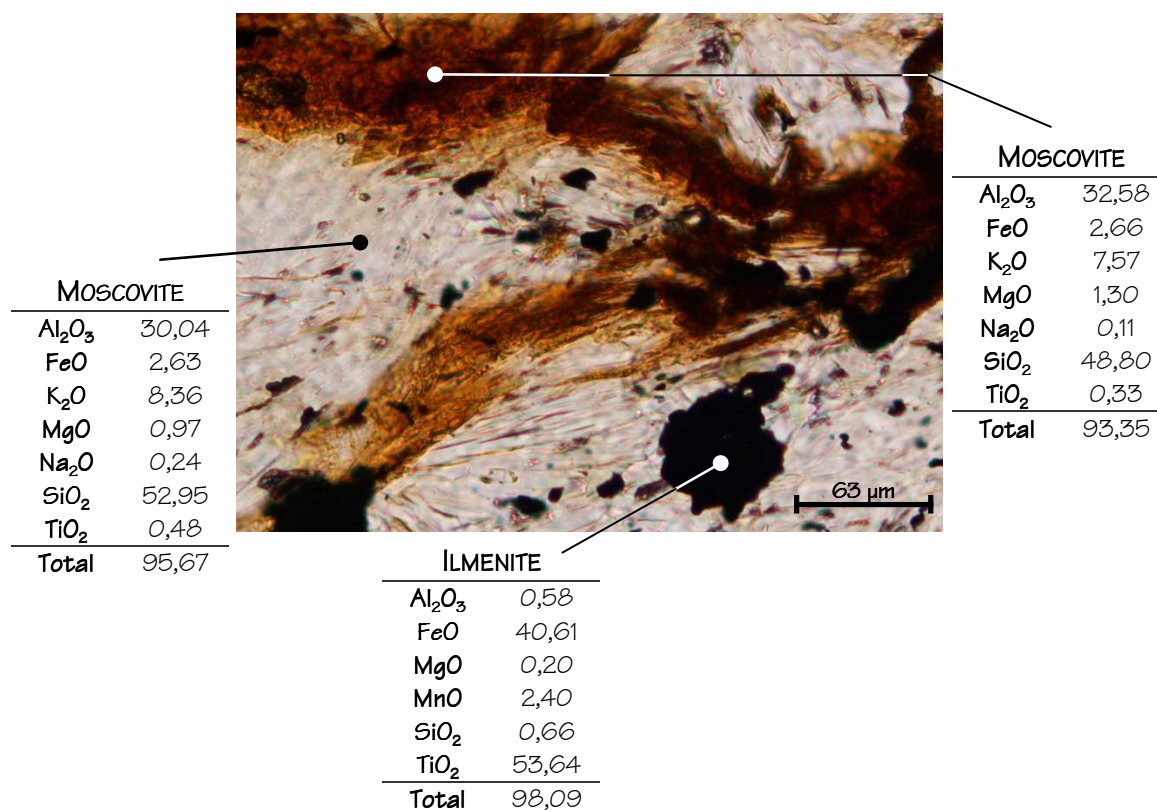


Figura 5.2 – Pormenor da amostra VF 1 observada ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

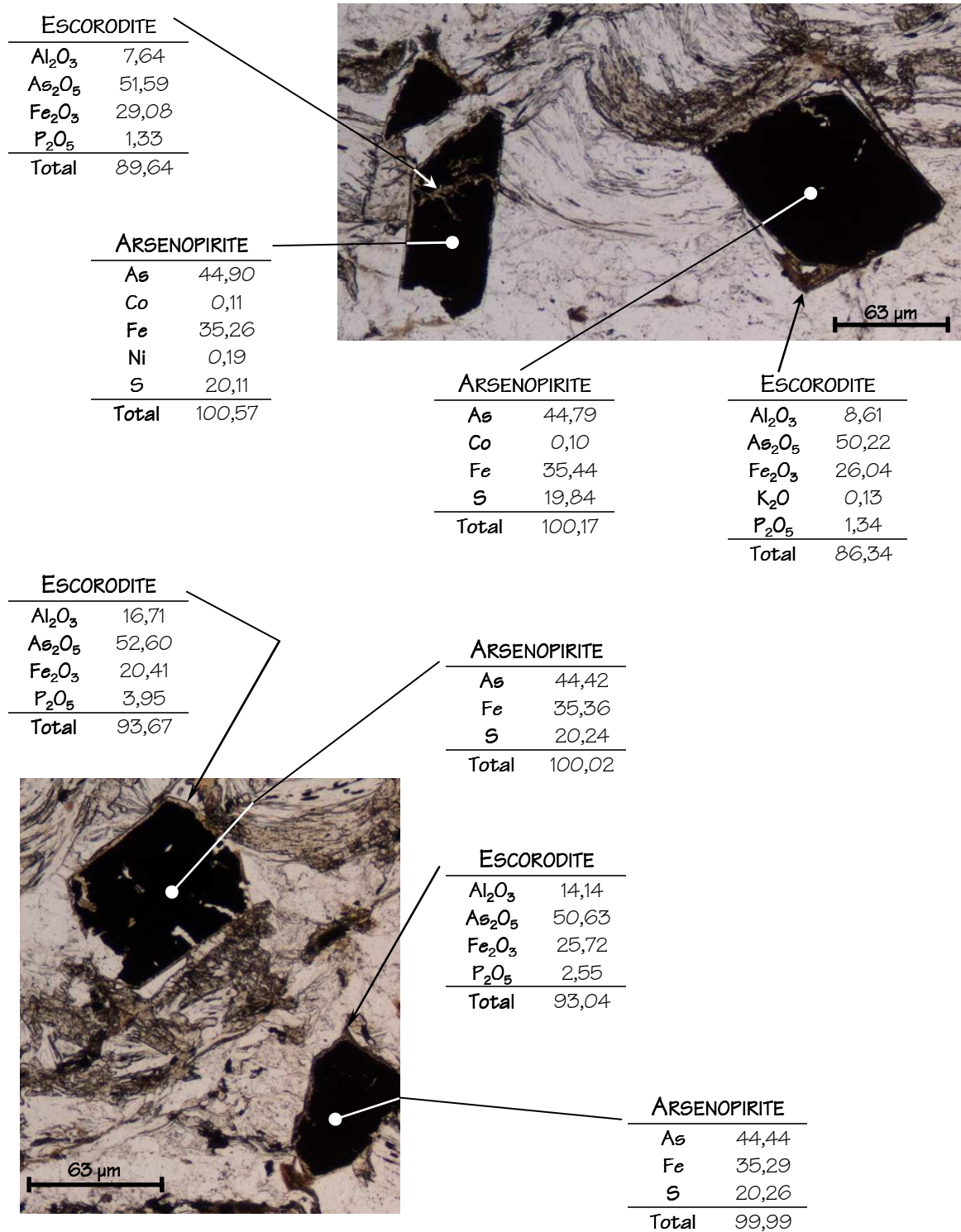


Figura 5.3 – Pormenores da amostra VF 10 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de elemento para a arsenopirite e em % de óxidos para a escorodite acima de 0,1%).

A presença de Si, Al e K no rútilo não é comum, mas a sua existência nas análises efectuadas pode dever-se ao facto do ponto amostrado ser muito pequeno e o feixe de análise englobar um pouco do mineral imediatamente contíguo. De acordo com a análise por microscópio petrográfico de luz transmitida, esse mineral é moscovite.

Na amostra VF 13 acontece exactamente o contrário ao que é observado na amostra VF 7, ou seja, as análises por microsonda electrónica não identificaram aquele óxido de Ti mas a difracção de raios X indicou a sua possível presença.

Os minerais não opacos que foram identificados por esta técnica e que se consideram mais importantes para este estudo foram a limonite e a escorodite, esta última sempre associada à arsenopirite. Por vezes, os grãos daquele sulfureto de As estão corroídos devido a processos de alteração. No seu bordo ou mesmo em fracturas no interior do grão é possível identificar a presença escorodite (Fig. 5.3). O facto das análises da escorodite fecharem sempre bem abaixo dos 100% deve-se à presença de água. Segundo Betejtin (1977), a escorodite pode apresentar uma percentagem de água até cerca de 16%.

Nas tabelas da figura 5.3 verifica-se que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está presente na escorodite e encontra-se em percentagens que podem atingir os 17%, sensivelmente. Comparando os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentados pela amostra VF 10 com o valor indicado por Betejtin (1977) para o mineral em questão (7,1%), verifica-se que os teores encontrados naquela amostra de Vila Flor são um pouco elevados. No entanto, a escorodite forma uma solução sólida contínua com a mansfieldite ( $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) onde o Al substitui o Fe na estrutura da escorodite. Este pode ser um dos factores responsáveis pela presença de Al na escorodite (Deer *et al.*, 1992).

Relativamente à limonite, este mineral apresenta teores de As com algum significado (Figs. 5.1 e 5.4), justificado pelo facto dos óxidos e hidróxidos de Fe terem apetência para adsorver aquele elemento à sua superfície. As análises da limonite fecham em torno dos 86% e a justificação para este facto é a mesma apresentada para a escorodite – presença de água. Este mineral pode apresentar até 14% de água na sua estrutura (Betejtin, 1977).

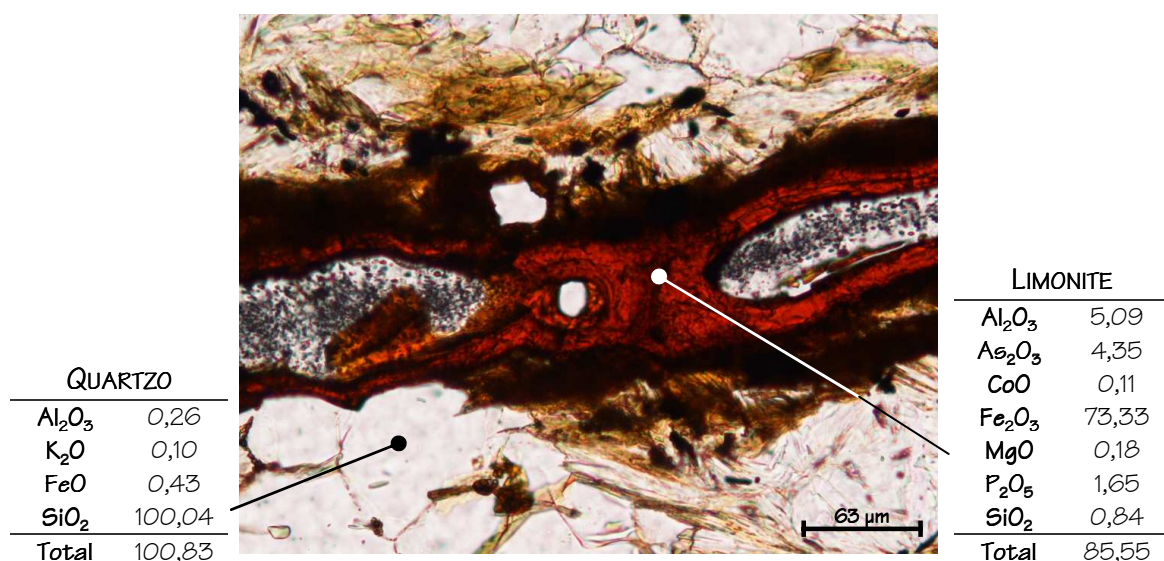


Figura 5.4 – Pormenor da amostra VF 7 observada ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

### 5.1.3. Extracção Química Selectiva Sequencial

Para a execução desta técnica foram seleccionadas 5 amostras da zona de estudo em questão – VF 1, VF 7, VF 10, VF 11 e VF 13 – e em cada etapa analisaram-se os elementos As, Fe e Mn. Foram realizados duplicados nas amostras VF 7 e VF 10.

No Quadro 5.2 indicam-se os teores de As, Fe e Mn calculados com base em 5 réplicas, bem como o erro associado à metodologia de preparação física e química das amostras e da respectiva análise, dado pelo valor de RSD%, e designado por erro de procedimento laboratorial.

Quadro 5.2 – Teores médios de As, Fe e Mn e respectivo RSD% para as amostras de rocha de Vila Flor submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.

	VF 1	VF 7	VF 10	VF 11	VF 13
As (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	641 / 1,98	757 / 1,20	9329 / 0,56	857 / 1,58	367 / 1,18
Fe (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	23499 / 1,71	14373 / 1,58	20313 / 2,58	26926 / 0,91	30843 / 1,91
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	288 / 1,88	224 / 1,85	483 / 1,45	358 / 1,83	433 / 1,39

Da observação do Quadro 5.2, constata-se que os teores médios de As, Fe e Mn relativos às 5 réplicas não são muito diferentes dos determinados por ICP-MS no



laboratório canadiano já mencionado (apresentados e discutidos no capítulo anterior). Para além deste facto, os valores de RSD% determinados são baixos (somente uma amostra supera os 2%), o que leva a afirmar que não houve erros de procedimento laboratorial. Ribani *et al.* (2004) afirmam para elementos maiores são aceites valores de RSD% de 1 a 2%, enquanto que para elementos traço valores de RSD% inferiores a 20% consideram-se bons.

Nas figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam-se, relativamente à amostra VF 1, as curvas cinéticas cumulativas de dissolução com os patamares de extracção para cada reagente da sequência adoptada para o As, o Fe e o Mn, assim como as respectivas percentagens de extracção. No Quadro 5.3 observam-se, também para a mesma amostra e os mesmos elementos, os teores totais extraídos em cada etapa, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas.

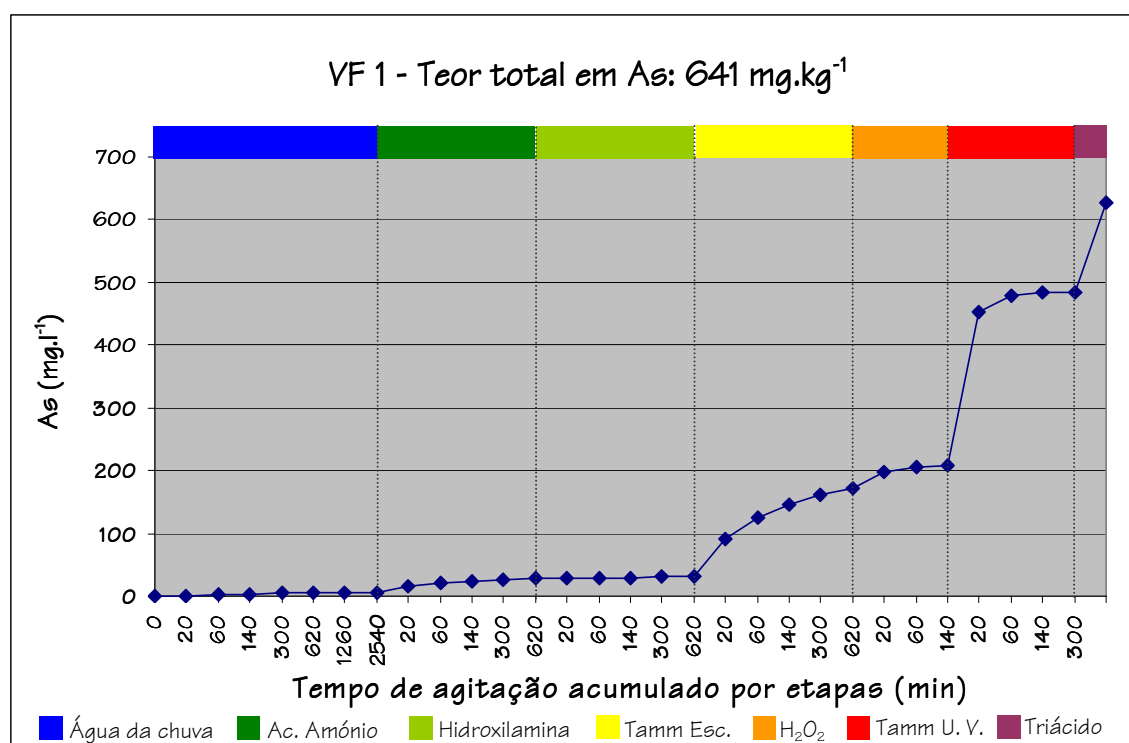


Figura 5.5 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra VF 1.

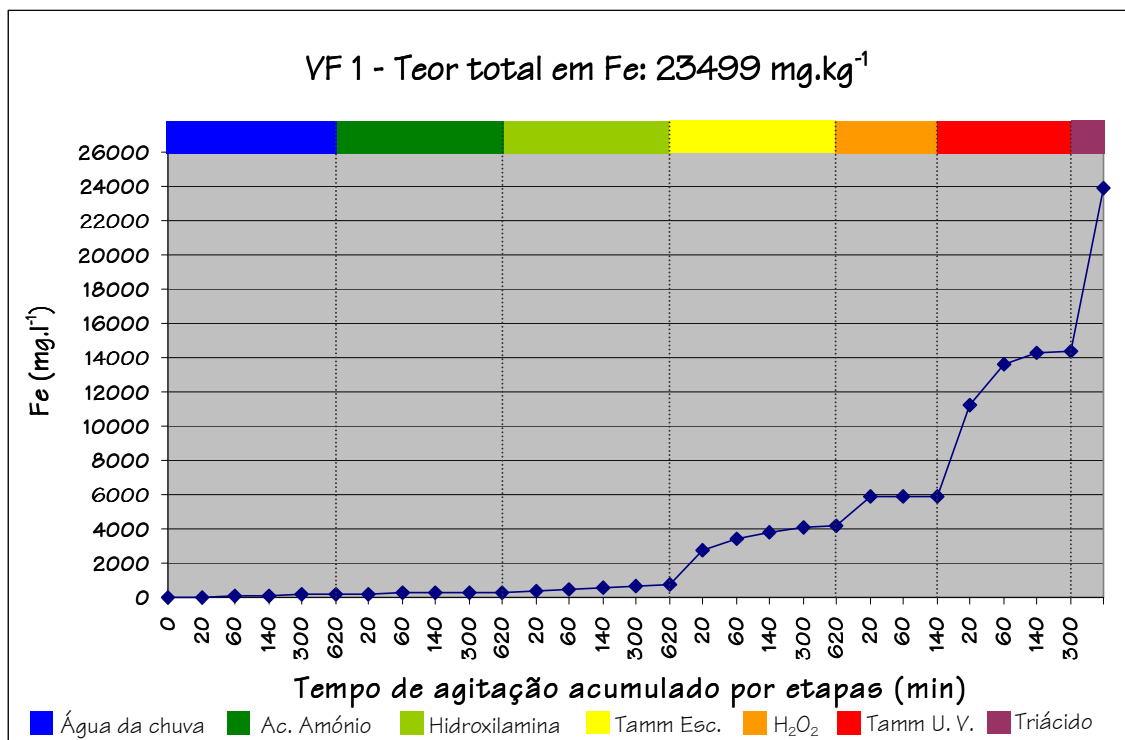


Figura 5.6 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra VF 1.

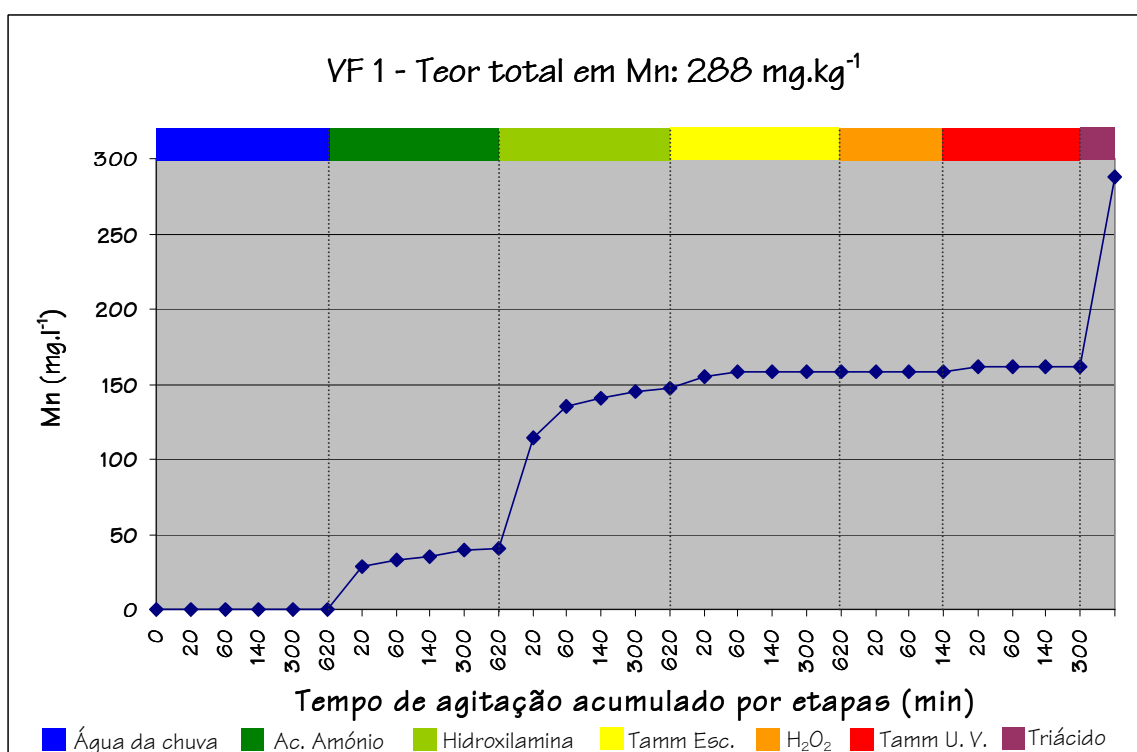


Figura 5.7 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra VF 1.

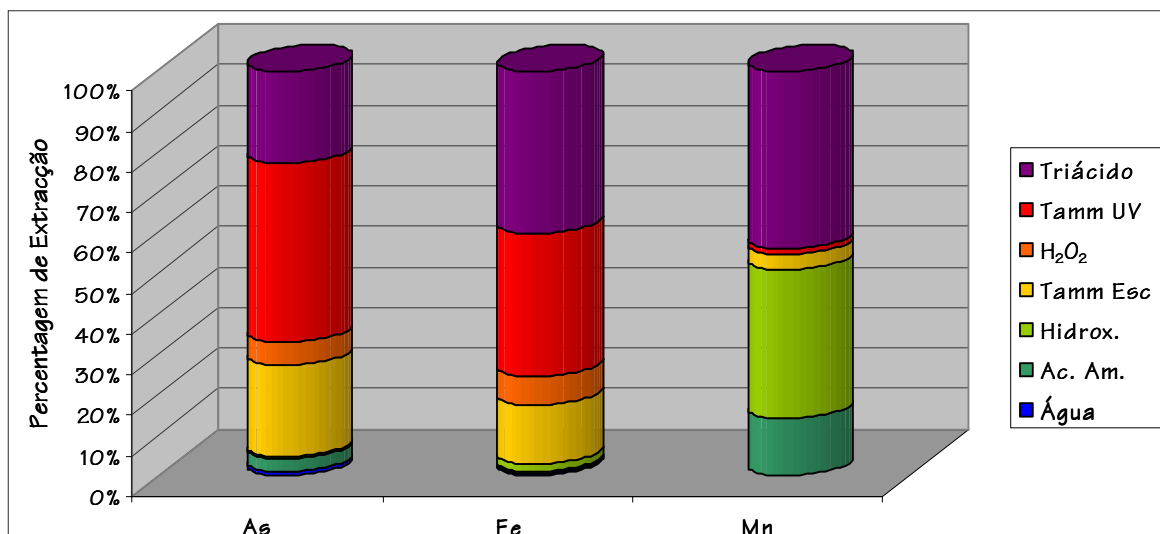


Figura 5.8 – Percentagens de extração de As, Fe e Mn para a amostra VF 1.

Quadro 5.3 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra VF 1.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	6	186	0
Acetato de amónio	22	101	41
Cloridrato de hidroxilamina	3	432	106
Reagente de Tamm no escuro	141	3513	11
Peróxido de hidrogénio a 30%	37	1699	0
Reagente de Tamm sob U. V.	276	8430	3
Mistura triácida	143	9558	126
Teor total extraído	628	23919	287
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	641	23499	288
Índice de fiabilidade (%)	98,0	101,8	99,7

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

Da observação conjugada das figuras 5.5 a 5.8 e do Quadro 5.3 verifica-se que:

- Para o caso do As, durante as 3 primeiras etapas foram extraídos cerca de 30 mg.l<sup>-1</sup>, com a maior percentagem de extração a pertencer ao acetato de amónio, seguido da água da chuva e finalmente do cloridrato de hidroxilamina (3,50, 0,98 e 0,36%, respectivamente). Nas etapas de extração seguintes, os maiores teores foram mobilizados quando a amostra foi agitada com reagente de Tamm sob radiação U. V. (cerca de 44% - 276 mg.l<sup>-1</sup>). As agitações com o reagente de Tamm no escuro e a decomposição triácida extraíram para solução, em ambos os casos,



cerca de 23% do As total contido na amostra, enquanto que a agitação com peróxido de hidrogénio contribuiu com cerca de 6%, representando 141, 143 e 37 mg.l<sup>-1</sup>, respectivamente (Quadro 5.3);

- Relativamente ao Fe, verifica-se que as maiores percentagens de extracção foram obtidas com a decomposição triácida e com o reagente de Tamm sob radiação U. V. e no escuro. A mistura triácida retirou 9558 mg.l<sup>-1</sup> de Fe num total 23919 mg.kg<sup>-1</sup> (cerca de 40%), enquanto que o reagente de Tamm sob radiação U. V. e na obscuridade extraiu 8430 e 3513 mg.l<sup>-1</sup> de Fe, representando, respectivamente, cerca de 35 e 15% do Fe total na amostra em questão. Em todas as outras etapas as percentagens de extracção foram bastante inferiores, principalmente quando a amostra VF 1 foi agitada com água da chuva (0,78% - 186 mg.l<sup>-1</sup> Fe), acetato de amónio (0,42% - 101 mg.l<sup>-1</sup> Fe) e cloridrato de hidroxilamina (1,81% - 432 mg.l<sup>-1</sup> Fe). A percentagem de extracção com peróxido de hidrogénio a 30% foi de 7,10%, o que representou cerca de 1700 mg.l<sup>-1</sup> de Fe em solução;
- O Mn foi maioritariamente extraído quando se agitou a amostra com mistura triácida e cloridrato de hidroxilamina. Em conjunto, estas duas etapas extraíram cerca de 81% do Mn disponível na amostra (mistura triácida extraiu cerca de 44% - 126 mg.l<sup>-1</sup>; cloridrato de hidroxilamina cerca de 37% - 106 mg.l<sup>-1</sup>). O acetato de amónio extraiu 41 mg.l<sup>-1</sup> de Mn, enquanto que o reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U. V. extraiu 11 e 3 mg.l<sup>-1</sup> de Mn, representando percentagens de extracção de 3,77 e 1,09%, respectivamente. Não foi mobilizado Mn da rocha para a solução em quantidades detectáveis quando da agitação com água da chuva e com peróxido de hidrogénio.

As curvas cinéticas cumulativas de dissolução referentes à amostra VF 7 e as percentagens de extracção e os teores respeitantes a cada etapa podem ser observados nas figuras 5.9 a 5.12 e no Quadro 5.4. Este último resume ainda os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas. Os dados disponibilizados permitem afirmar que:

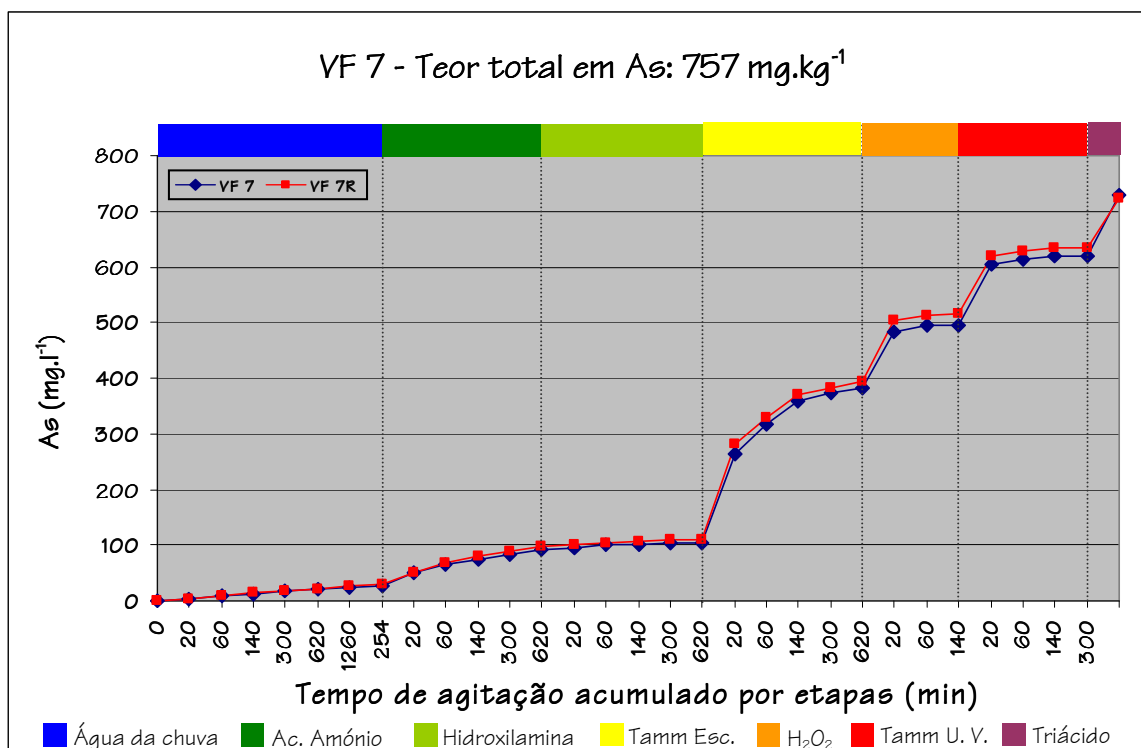


Figura 5.9 – Curvas cinéticas cumulativas do As para as amostras VF 7 e VF 7R.

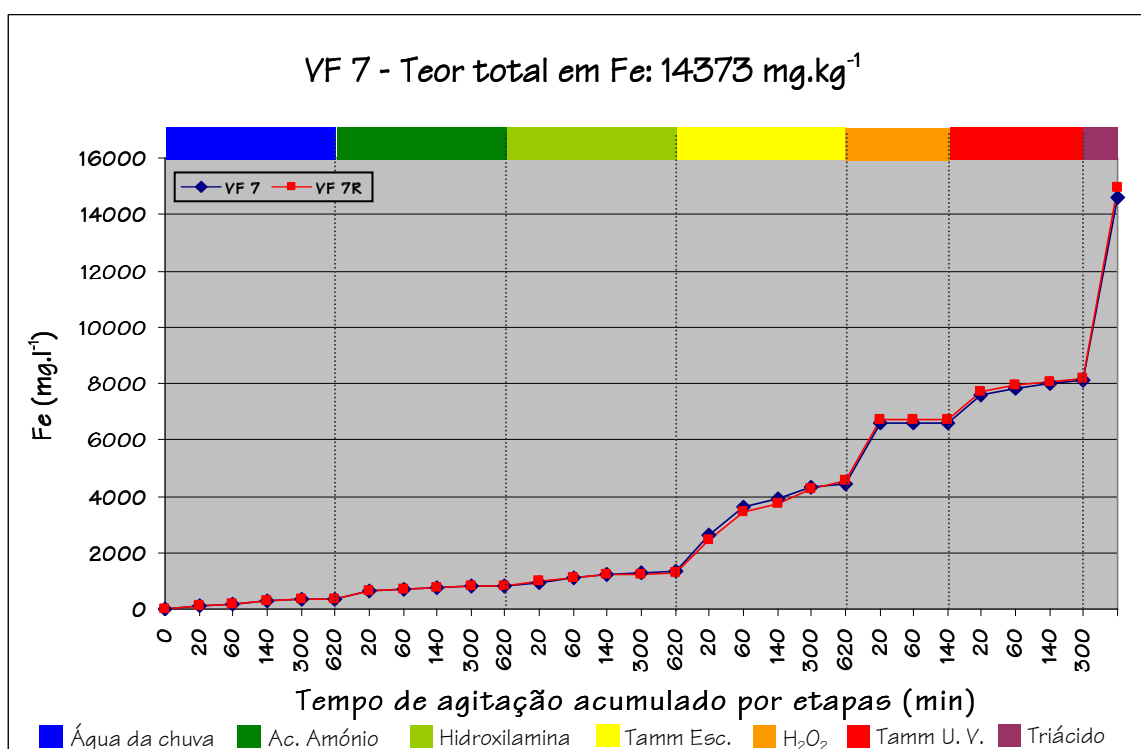


Figura 5.10 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras VF 7 e VF 7R.

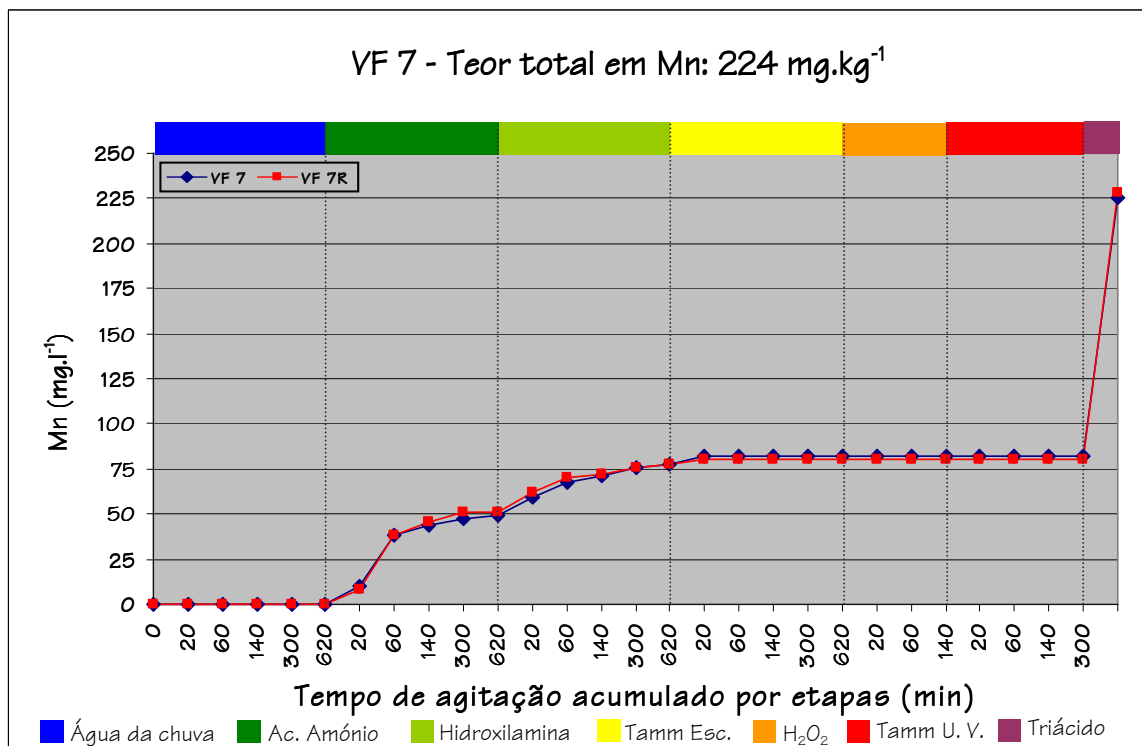


Figura 5.11 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras VF 7 e VF 7R.

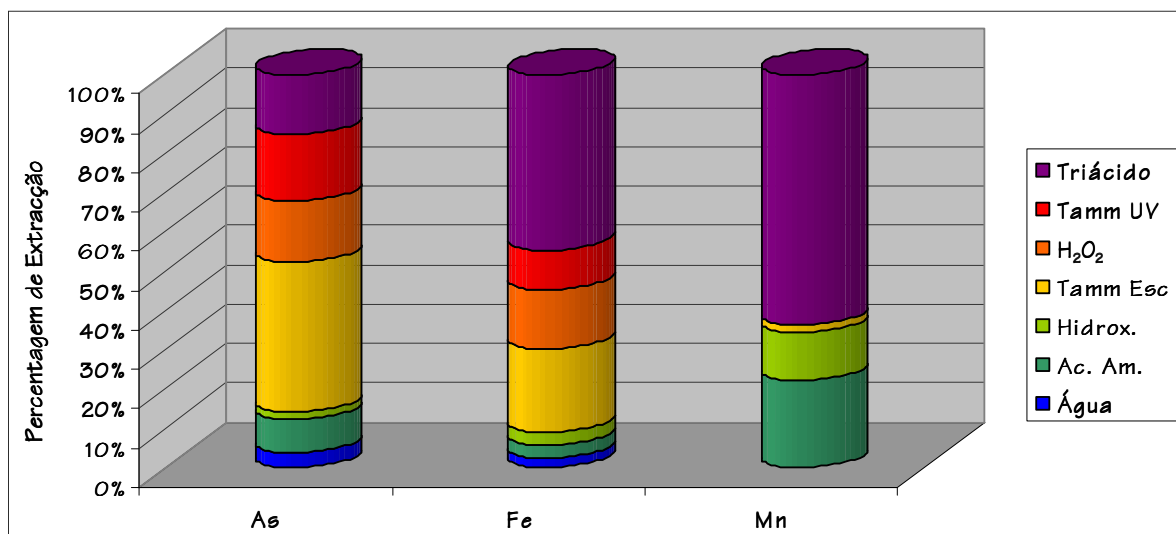


Figura 5.12 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra VF 7.

- No caso do As, as curvas cinéticas cumulativas para as amostras VF 7 e VF 7R evoluem de forma semelhante (devido a este facto só se tecerão comentários à amostra VF 7). A agitação com água da chuva extraiu cerca de 27 mg.l<sup>-1</sup> de As, cerca de 4% do As total existente na amostra VF 7, enquanto que as extracções

com acetato de amónio e cloridrato de hidroxilamina mobilizaram, respectivamente 64 e 13 mg.l<sup>-1</sup> de As. De entre as decomposições mais fortes, o elemento em questão foi fortemente extraído quando se agitou a amostra com reagente de Tamm no escuro (38%, equivalendo a 278 mg.l<sup>-1</sup> de As), reagente de Tamm sob radiação U. V. (17%, representando 124 mg.l<sup>-1</sup> daquele metalóide em solução) e peróxido de hidrogénio e mistura triácida (15% em cada etapa, correspondendo a 112 e 111 mg.l<sup>-1</sup> de As, respectivamente);

**Quadro 5.4 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras VF 7 / VF 7R.**

	As	Fe	Mn
Água da chuva	27 / 29	362 / 368	0 / 0
Acetato de amónio	64 / 67	469 / 478	50 / 51
Cloridrato de hidroxilamina	14 / 13	515 / 455	28 / 26
Reagente de Tamm no escuro	278 / 283	3065 / 3248	5 / 3
Peróxido de hidrogénio a 30%	112 / 122	2207 / 2153	0 / 0
Reagente de Tamm sob U. V.	124 / 119	1478 / 1497	0 / 0
Mistura triácida	111 / 91	6514 / 6743	143 / 148
Teor total extraído	730 / 724	14610 / 14942	226 / 228
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	757	14373	224
Índice de fiabilidade (%)	96,4 / 95,6	101,6 / 104,0	100,9 / 101,8

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

- O comportamento do Fe nas amostras VF 7 e VF 7R é também muito semelhante, notando-se que a maior percentagem de extracção foi representada pela decomposição triácida (cerca de 45% - 6514 mg.l<sup>-1</sup> de Fe). Cerca de 1/5 do teor total de Fe existente nesta amostra foi extraído quando se realizou a agitação com reagente de Tamm na ausência de luz (3065 mg.l<sup>-1</sup>), seguindo-se o peróxido de hidrogénio a 30% (extraíram-se aproximadamente 2200 mg.l<sup>-1</sup> de Fe) e o reagente de Tamm sob radiação U. V. – 10% de extracção que equivaleram a aproximadamente 1480 mg.l<sup>-1</sup> deste metal. As restantes etapas, agitação com água da chuva, acetato de amónio e cloridrato de hidroxilamina, extraíram da amostra em causa 362, 469 e 515 mg.l<sup>-1</sup> de Fe, respectivamente, significando percentagens de extracção inferiores a 3,5%.

- Tal como para os dois elementos anteriores, o comportamento da amostra VF 7 e do seu duplicado relativamente ao Mn é bastante idêntico. De um total de 224 mg.kg<sup>-1</sup> de Mn, os maiores teores (cerca de 64%, o que corresponde a 225 mg.l<sup>-1</sup> de Mn) foram extraídos durante a decomposição com mistura triácida. A agitação com acetato de amónio solubilizou 50 mg.l<sup>-1</sup> de Mn (22% do total), enquanto que o cloridrato de hidroxilamina e o reagente de Tamm no escuro mobilizaram para solução 28 e 5 mg.l<sup>-1</sup> do elemento em causa, respectivamente, representando cerca de 12 e 2% de extracção. A extracção com água da chuva, peróxido de hidrogénio a 30% e reagente de Tamm sob radiação U. V. não apresentou teores detectáveis.

Os resultados originados pela extracção química selectiva sequencial aplicada à amostra VF 10 e respectiva réplica (VF 10R) para os elementos As, Fe e Mn, podem ser observados através das curvas cinéticas cumulativas de dissolução (Figs. 5.13 a 5.15), do gráfico relativo às percentagens de extracção dos elementos anteriormente referidos para cada reagente (Fig. 5.16) e dos teores dos mesmos elementos extraídos em cada etapa, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas (Quadro 5.5).

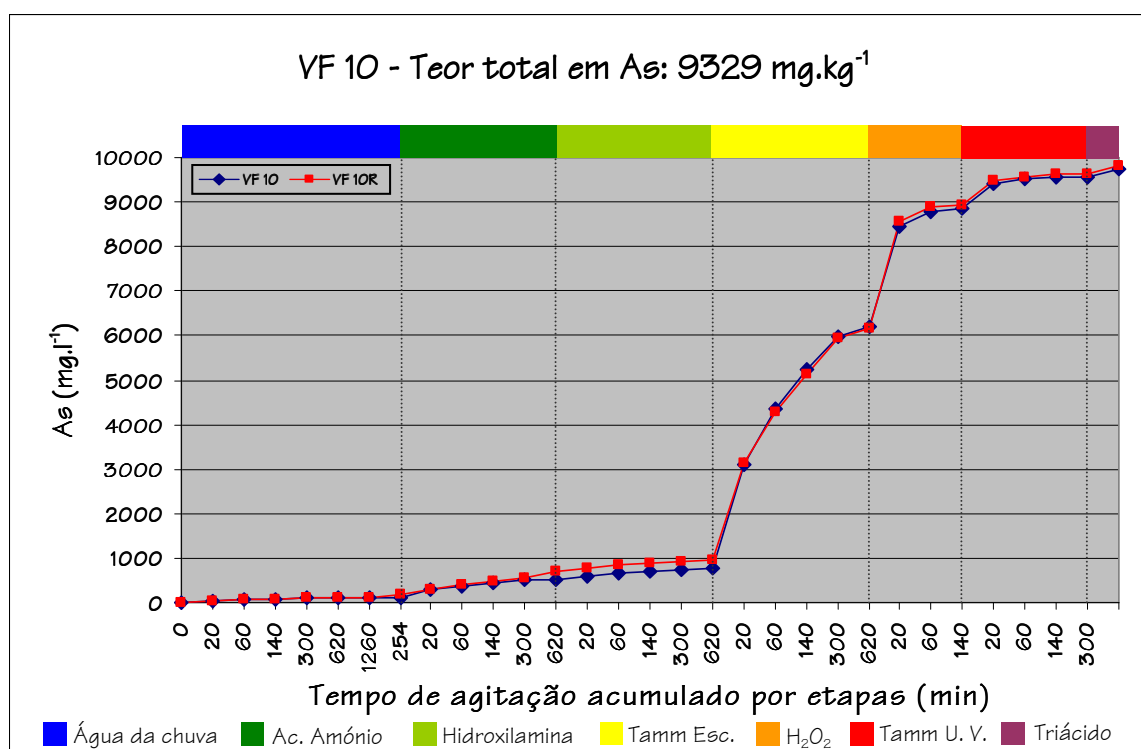


Figura 5.13 – Curvas cinéticas cumulativas do As para as amostras VF 10 e VF 10R.

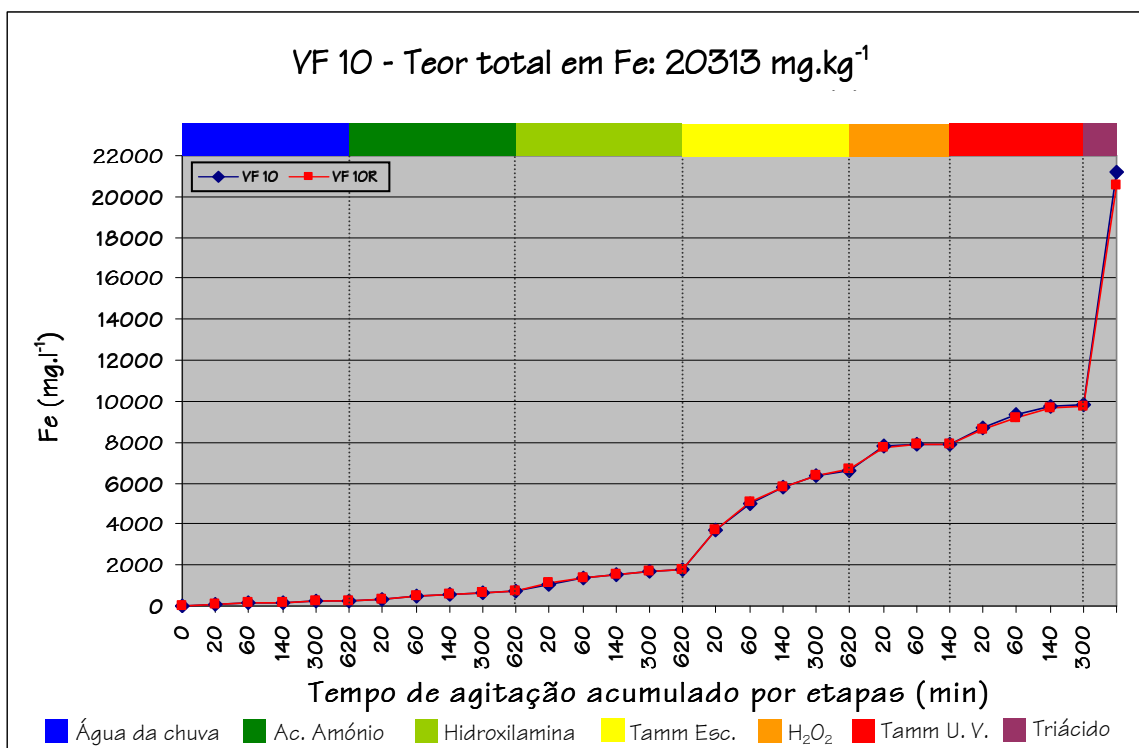


Figura 5.14 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras VF 10 e VF 10R.

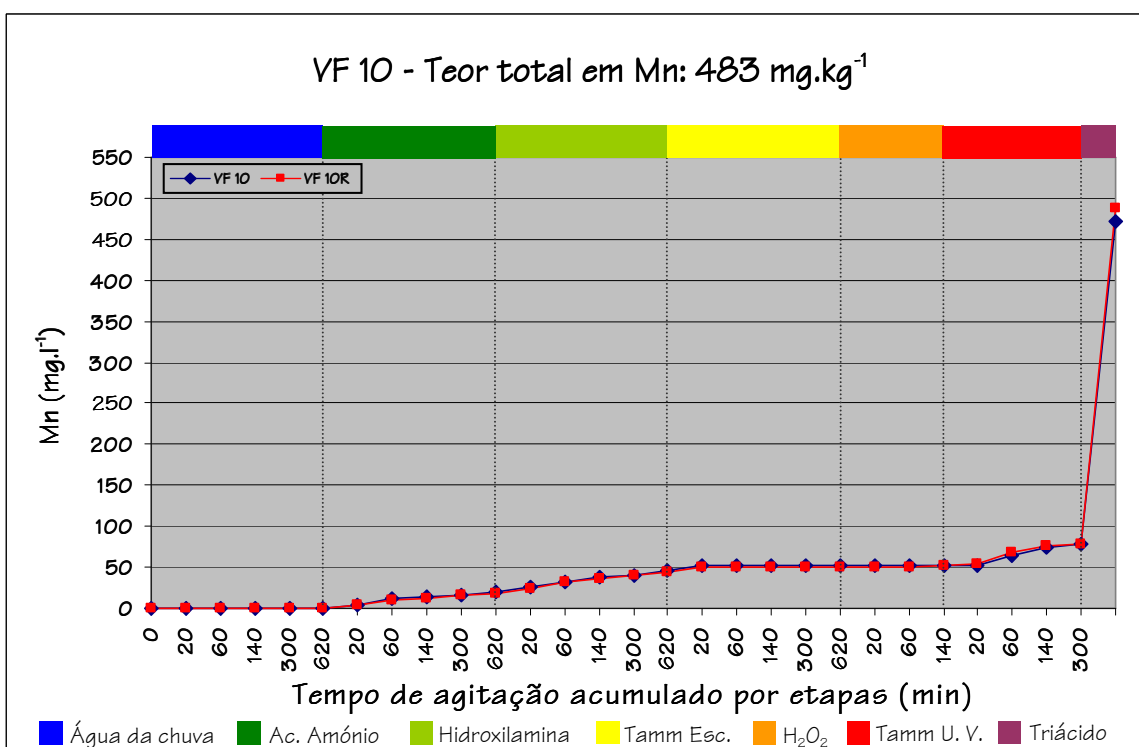


Figura 5.15 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras VF 10 e VF 10R.

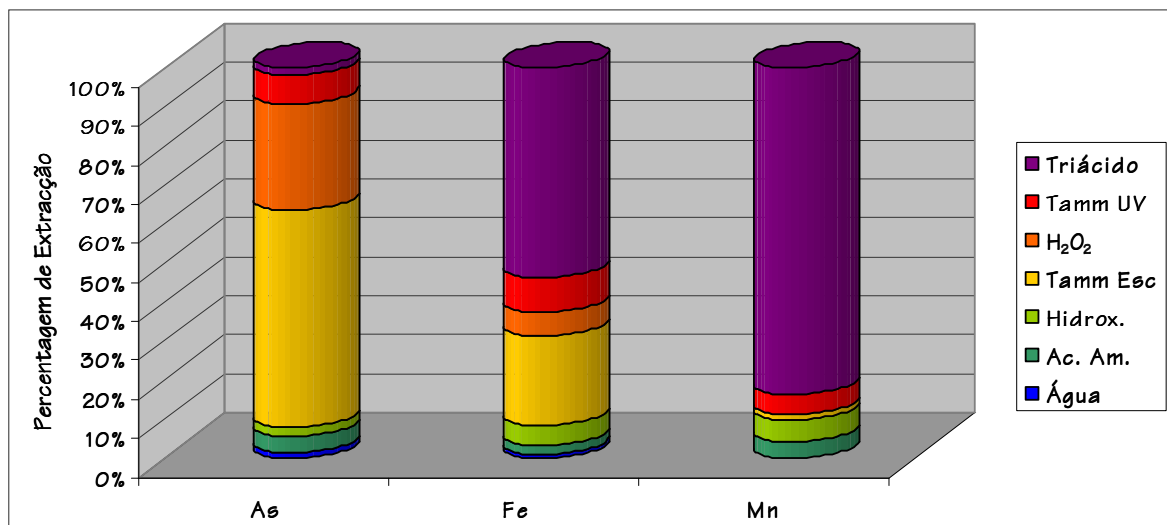


Figura 5.16 – Percentagens de extração de As, Fe e Mn para a amostra VF 10.

Quadro 5.5 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras VF 10 / VF 10R.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	125 / 189	225 / 223	0 / 0
Acetato de amónio	401 / 509	465 / 473	19 / 18
Cloridrato de hidroxilamina	235 / 249	1086 / 1102	26 / 26
Reagente de Tamm no escuro	5421 / 5218	4836 / 4866	8 / 6
Peróxido de hidrogénio a 30%	2678 / 2762	1325 / 1205	0 / 1
Reagente de Tamm sob U. V.	701 / 705	1888 / 1858	24 / 26
Mistura triácida	182 / 174	11348 / 10821	394 / 409
Teor total extraído	9743 / 9806	21173 / 20548	471 / 487
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	9329	20313	483
Índice de fiabilidade (%)	104,4 / 105,1	104,2 / 101,2	97,5 / 100,8

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

Da observação conjugada das figuras 5.13 a 5.16 e do Quadro 5.5, pode constatar-se que:

- O comportamento do As é semelhante na amostra VF 10 e respectivo duplicado, pelo que, tal como para a amostra anterior, a análise será realizada sobre a amostra VF 10. O reagente que mobilizou maior teor de As foi o reagente de Tamm na obscuridade, onde 56% do teor total de As foi extraído. O peróxido de hidrogénio foi responsável por extrair 2678 mg.l<sup>-1</sup> de As, equivalendo a 28% dos 9419 mg.kg<sup>-1</sup> existentes na amostra. As restantes etapas, agitações com água da

chuva, acetato de amónio, cloridrato de hidroxilamina, reagente de Tamm sob radiação U. V. e mistura triácida, extraíram, no conjunto, um total de 17%, significando  $1644 \text{ mg.l}^{-1}$  de As. A etapa que mais contribuiu foi a agitação com o reagente de Tamm sob radiação U. V., com cerca de 7%, enquanto que a contribuição dos restantes reagentes variou entre 1 e 4%;

- Para o Fe, as curvas cinéticas de cumulativas para as amostras VF 10 e VF 10R apresentam configurações muito semelhantes. As 3 primeiras etapas extraíram, aproximadamente,  $1800 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe de um total de  $21173 \text{ mg.kg}^{-1}$ , correspondendo a uma percentagem de extracção de 9%. A etapa com maior importância em termos de extracção foi a correspondente à decomposição com mistura triácida, que extraiu  $11348 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe – aproximadamente 54%. O reagente de Tamm, na obscuridade e sob radiação U. V., extraiu 23 e 9% de Fe, correspondendo a  $4836$  e  $1888 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe em solução, respectivamente. Quanto ao peróxido de hidrogénio a 30%, foram extraídos  $1325 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe;
- À semelhança dos elementos anteriores, o comportamento do Mn nas amostras amostra VF 10 e VF 10R é bastante idêntico. Houve um claro domínio da decomposição com mistura triácida no que respeita aos teores de Mn extraídos. Esta etapa extraiu mais de 83% do teor de Mn presente na amostra, o que totaliza cerca de  $394 \text{ mg.l}^{-1}$ . Os restantes 16% distribuíram-se pelas etapas de extracção com acetato de amónio (4% -  $19 \text{ mg.l}^{-1}$ ), cloridrato de hidroxilamina (6% -  $26 \text{ mg.l}^{-1}$ ), reagente de Tamm no escuro (2% -  $8 \text{ mg.l}^{-1}$ ) e reagente de Tamm sob radiação U. V. (5% -  $24 \text{ mg.l}^{-1}$ ), não tendo sido extraído Mn em quantidades detectáveis durante as agitações com água da chuva e com peróxido de hidrogénio a 30%.

As figuras 5.17 a 5.20 representam as curvas cinéticas cumulativas de dissolução para os elementos As, Fe e Mn e as percentagens de extracção dos elementos anteriormente referidos para cada reagente, respectivamente, da amostra VF 11. No Quadro 5.6 estão indicados os teores dos mesmos elementos extraídos em cada etapa,



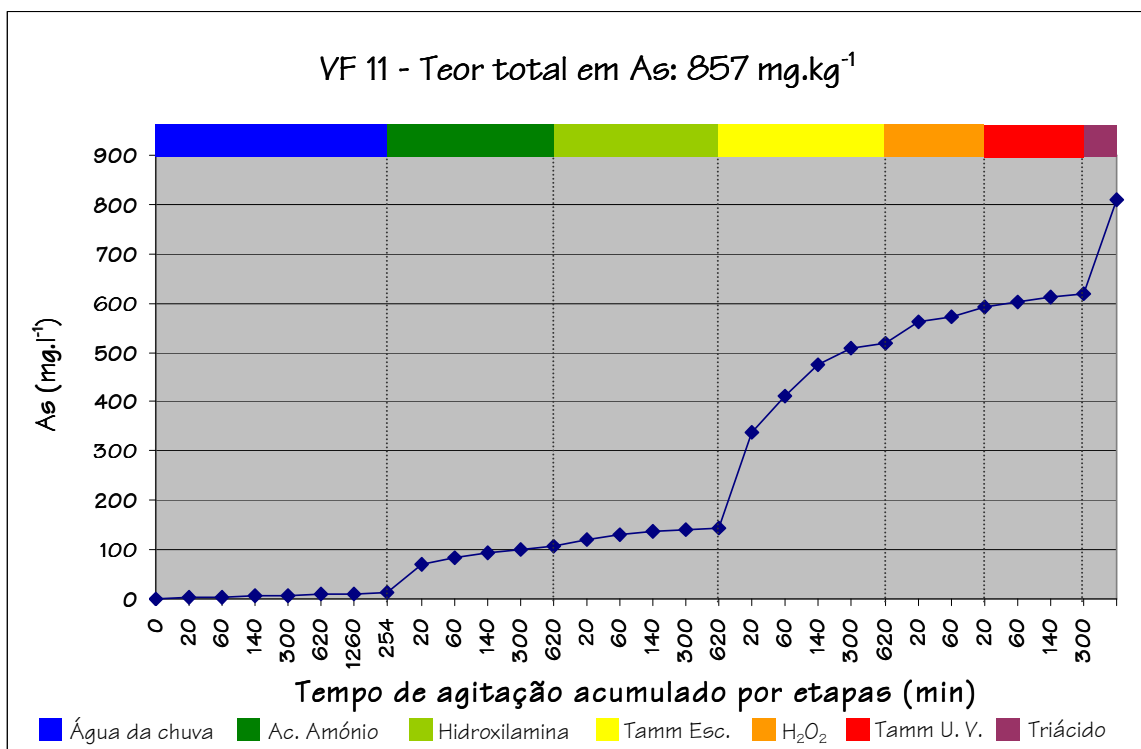


Figura 5.17 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra VF 11.

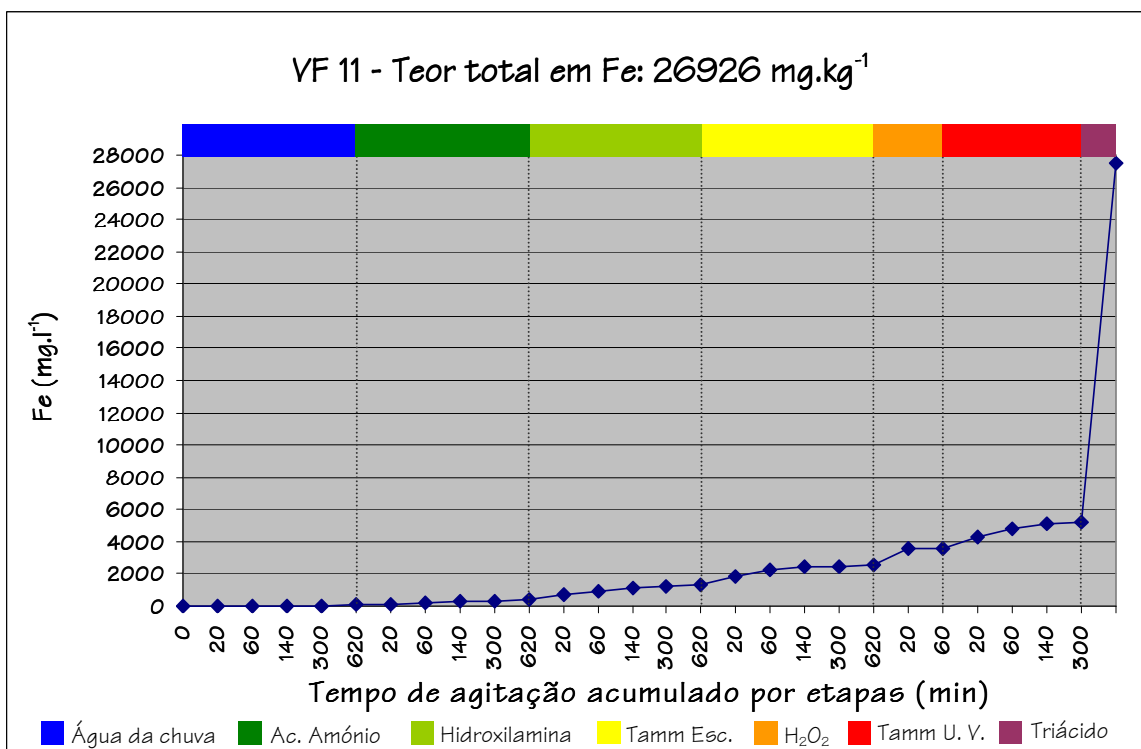


Figura 5.18 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra VF 11.

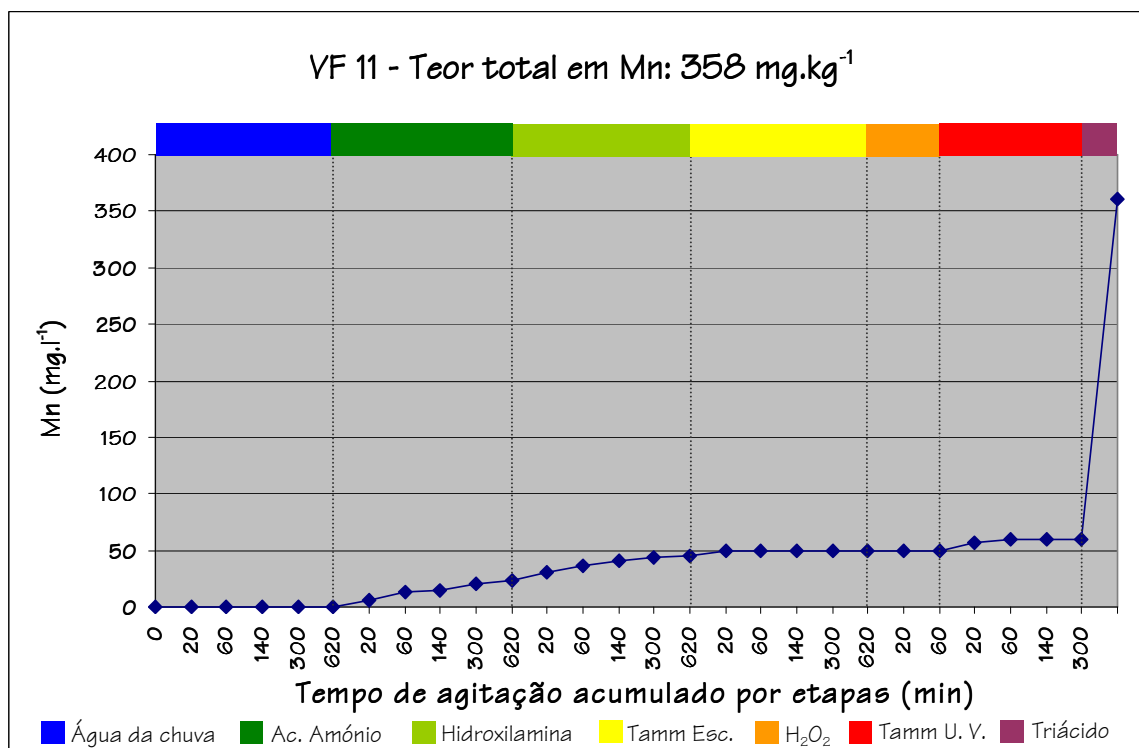


Figura 5.19 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra VF 11.

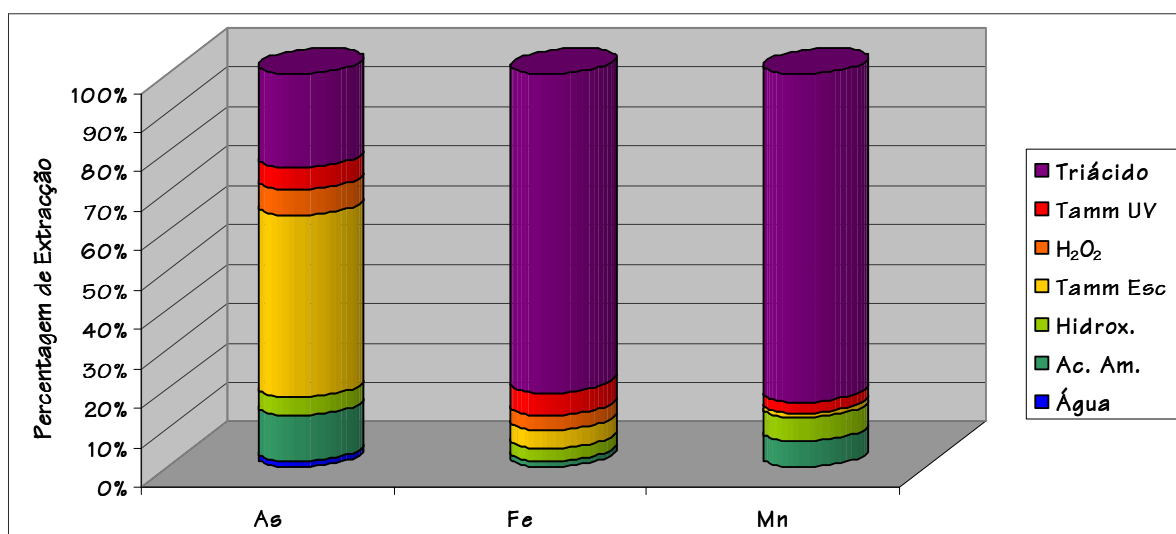


Figura 5.20 – Percentagens de extração de As, Fe e Mn para a amostra VF 11.

os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas.

Comparando os resultados das figuras 5.16 a 5.20 e do Quadro 5.6 relativos à amostra VF 11, pode-se afirmar que:

Quadro 5.6 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra VF 11.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	12	60	0
Acetato de amónio	93	316	24
Cloridrato de hidroxilamina	38	936	22
Reagente de Tamm no escuro	375	1265	5
Peróxido de hidrogénio a 30%	53	992	0
Reagente de Tamm sob U. V.	47	1656	10
Mistura triácida	193	22282	300
Teor total extraído	811	27507	361
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	857	26926	358
Índice de fiabilidade (%)	94,6	102,2	100,8

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

- No que concerne ao As, a agitação com água da chuva extraiu uma baixa percentagem (quase 2%) deste metalóide, o que representa 12 mg.l<sup>-1</sup> de As mobilizados para a solução. A diferenciação entre as etapas de agitação com acetato de amónio e cloridrato de hidroxilamina foi muito ténue, e no conjunto estas duas etapas retiraram cerca de 130 mg.l<sup>-1</sup> do elemento em questão, 93 mg.l<sup>-1</sup> para o primeiro reagente (aproximadamente 11%) e 38 mg.l<sup>-1</sup> para o segundo (5%, sensivelmente). A etapa com maiores percentagens de extracção foi a agitação com reagente de Tamm no escuro, onde cerca de 46% do total de As existente na amostra VF 11 foi extraído e mobilizado para a solução; este valor percentual significa uma concentração de 375 mg.l<sup>-1</sup> de As. Das 3 etapas remanescentes, agitações com peróxido de hidrogénio a 30%, com reagente de Tamm sob radiação U. V. e com mistura triácida, as duas primeiras extraíram 53 mg.l<sup>-1</sup> de As (7%) e 47 mg.l<sup>-1</sup> de As (6%), enquanto que a última é responsável por extrair 193 mg.l<sup>-1</sup> de As, representando um percentual de extracção de aproximadamente 24%;
- O Fe apresentou um comportamento diferenciado tendo em consideração o obtido nas amostras anteriores. De facto, a maior percentagem deste elemento (81%) foi extraída na última etapa (agitação com mistura triácida), correspondendo a uma solubilização de 22282 mg.l<sup>-1</sup> de Fe. O restante para perfazer 100% distribuiu-se

pelas restantes etapas, com percentagens de extracção a variar entre 0,2% (água da chuva) e 6% (reagente de Tamm sob radiação U. V.);

- Uma vez mais o Mn estava associado a fases mineralógicas decompostas pela mistura triácida. De um total de  $362 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Mn existentes na amostra em estudo,  $300 \text{ mg.l}^{-1}$  (83%) foram extraídos nesta última etapa. De entre o grupo das etapas restantes, verificou-se que as agitações com água da chuva e peróxido de hidrogénio a 30% não extraíram teores detectáveis de Mn. Contrariamente, as agitações com acetato de amónio e com cloridrato de hidroxilamina foram capazes de extrair, para cada etapa, 24 e  $22 \text{ mg.l}^{-1}$ , respectivamente. Já a agitação com reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U. V. originou percentagens de extracção mais diferenciadas; no primeiro caso foi extraído um pouco mais do que 1% de Mn ( $5 \text{ mg.l}^{-1}$ ), enquanto que no segundo foram extraídos  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  (quase 3%).

As curvas cinéticas cumulativas de dissolução referentes à amostra VF 13, bem como as percentagens de extracção e os teores respeitantes a cada etapa, podem ser observados nas figuras 5.21 a 5.24 e no Quadro 5.7. Este último resume ainda os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas. Os dados disponibilizados permitem afirmar que:

- Relativamente ao As, as maiores percentagens de extracção ocorreram quando da agitação com reagente de Tamm sob radiação U. V. e na ausência de luz, com teores de 135 e  $92 \text{ mg.l}^{-1}$ , respectivamente. Com uma percentagem de extracção da ordem dos 20%, a decomposição com a mistura triácida extraiu cerca de  $66 \text{ mg.l}^{-1}$  de As. As restantes etapas contribuíram com cerca de 1% - cloridrato de hidroxilamina ( $3 \text{ mg.l}^{-1}$ ), 2% - água da chuva ( $5 \text{ mg.l}^{-1}$ ), 3% - acetato de amónio ( $11 \text{ mg.l}^{-1}$ ) e 6% - peróxido de hidrogénio a 30% ( $20 \text{ mg.l}^{-1}$ );
- No que respeita ao Fe, a decomposição com mistura triácida foi a responsável pela maior mobilização deste elemento, com cerca de 56% extracção do Fe total ( $17011 \text{ mg.l}^{-1}$ ) existente na amostra VF 13. A segunda etapa que mais contribuiu para a mobilização do Fe foi a agitação com o reagente de Tamm sob radiação U. V., significando que  $8952 \text{ mg.l}^{-1}$  deste elemento (cerca de 29% do total) foram extraí-

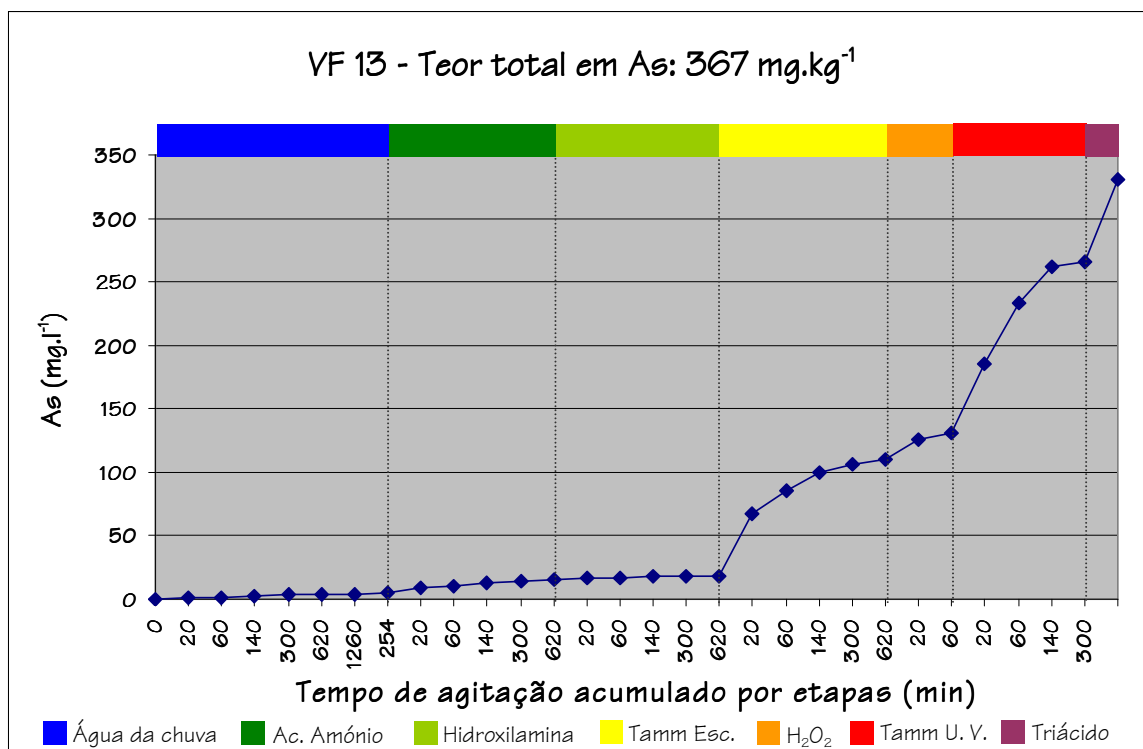


Figura 5.21 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra VF 13.

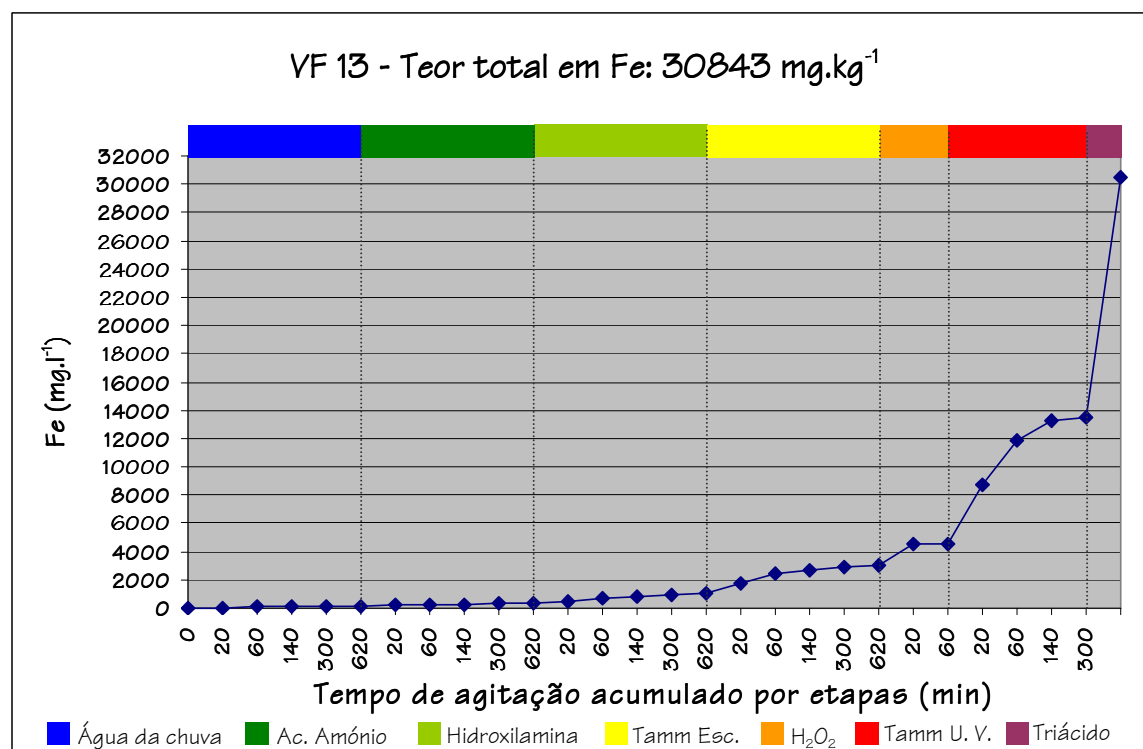


Figura 5.22 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra VF 13.

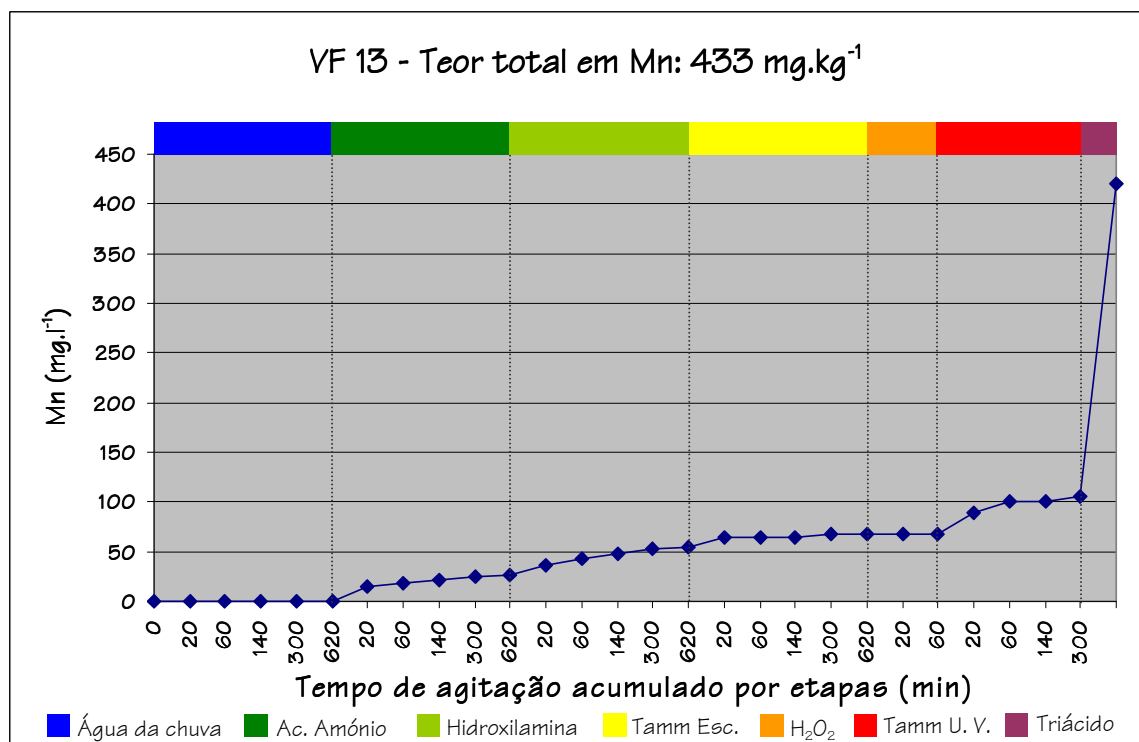


Figura 5.23 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra VF 13.

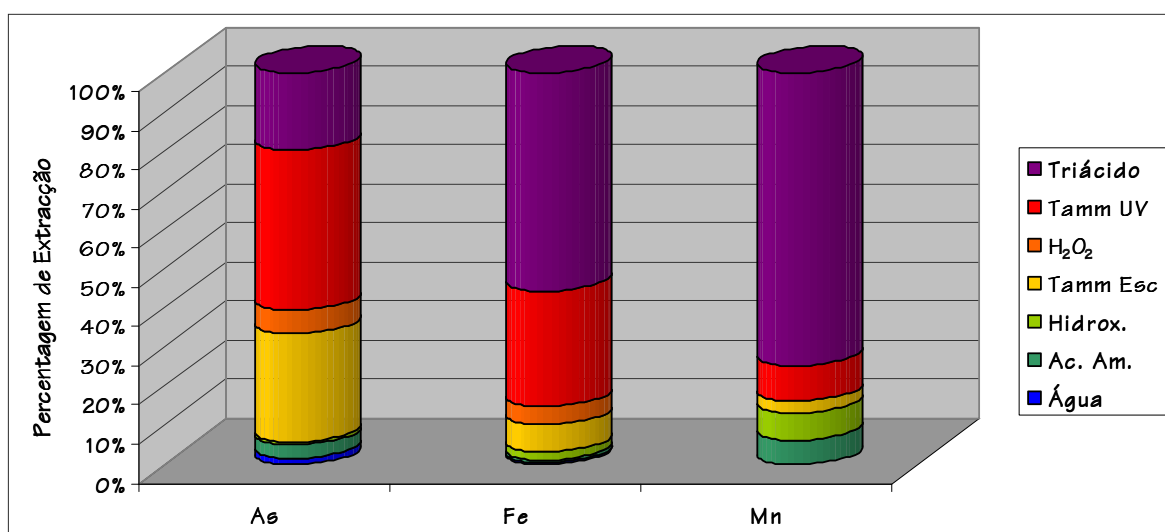


Figura 5.24 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra VF 13.

dos para a solução. Comparando entre si as percentagens de extracção das outras 5 etapas, os percentuais extraídos foram um pouco diferentes. Assim, as agitações com água da chuva e com acetato de amónio contribuíram, para cada etapa, com menos de 1% (126 e 188 mg.l<sup>-1</sup>, respectivamente), enquanto que o cloridrato de hidroxilamina solubilizou

Quadro 5.7 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra VF 13.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	5	126	0
Acetato de amónio	11	188	26
Cloridrato de hidroxilamina	3	686	29
Reagente de Tamm no escuro	92	2021	12
Peróxido de hidrogénio a 30%	20	1508	0
Reagente de Tamm sob U. V.	135	8952	39
Mistura triácida	66	17011	314
Teor total extraído	332	30492	420
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	367	30843	433
Índice de fiabilidade (%)	90,5	98,9	97,0

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

um pouco mais do que 2% do Fe disponível (representando 686 mg.l<sup>-1</sup> de Fe), o reagente de Tamm na obscuridade extraiu quase 7% do total de As (correspondendo a 2021 mg.l<sup>-1</sup>) e o peróxido de hidrogénio totalizou 5% de Fe extraído (significando 1508 mg.l<sup>-1</sup>);

- O Mn apresentou um comportamento semelhante ao observado nas amostras anteriores, o que significa que foi com a decomposição com a mistura triácida que foram extraídos os maiores teores deste elemento (314 mg.l<sup>-1</sup>, o que indica que 3/4 do Mn existente foram extraídos na última etapa). A extracção subordinada a cada uma das restantes etapas foi de 0% ou abaixo do limite de detecção do método de análise (água da chuva e peróxido de hidrogénio a 30%), 3% (reagente de Tamm no escuro), 6% (acetato de amónio), 7% (cloridrato de hidroxilamina) e 9% (reagente de Tamm sob radiação U. V.).

## Síntese Interpretativa

A extracção química selectiva sequencial aplicada às amostras de Vila Flor demonstrou que, regra geral, os elementos analisados (As, Fe e Mn) comportam-se de forma semelhante para as 5 amostras seleccionadas.

Na figura 5.25 resumem-se as percentagens de extracção de As relativas às 5 amostras seleccionadas para o estudo da extracção química selectiva sequencial (VF 1, VF 7, VF 10, VF 11 e VF 13).

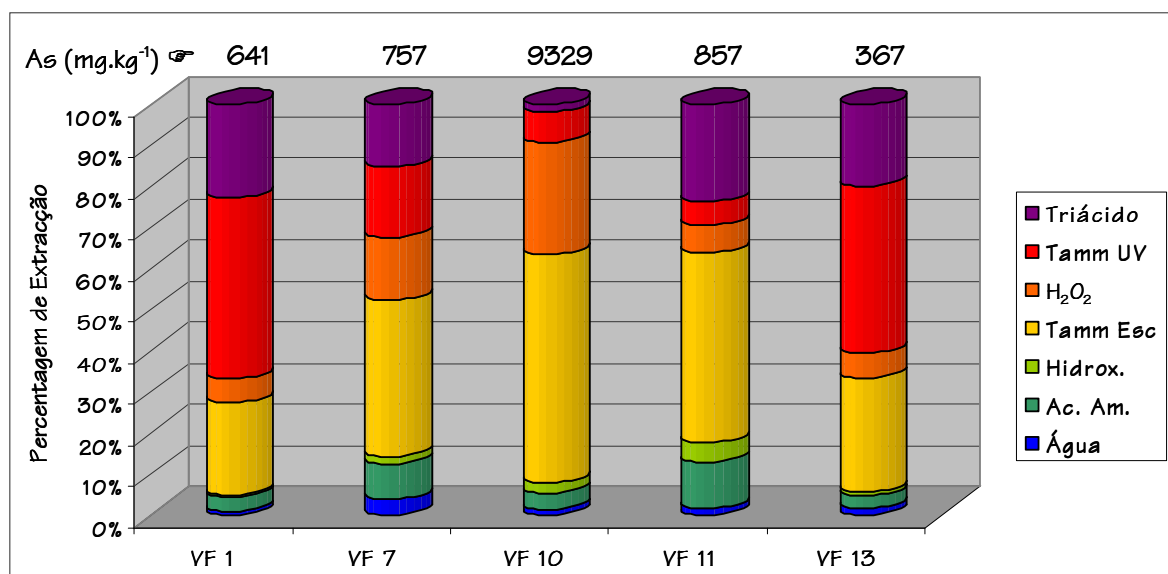


Figura 5.25 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Vila Flor.

Os resultados permitem concluir que para todas as amostras o As é extraído com a agitação com água da chuva, o que significa que parte deste elemento está ligada a fases mineralógicas hidrossolúveis. Apesar das percentagens de extracção com água da chuva serem muito baixas (entre 1 e 4%), os teores de As mais ou menos elevados que as amostras apresentam (entre 367 e 9329 mg.kg<sup>-1</sup>) fazem com que estes valores se traduzam em teores elevados na água, significando que a água da chuva tem a capacidade de mobilizar As forma considerada relevante (Quadros 5.3 a 5.7). Nota-se ainda que a agitação com acetato de amónio pode ter um papel importante, já que os teores de As extraídos por este reagente variam entre 3 e 11%, significando que existe As associado aos catiões de troca e que é também facilmente mobilizado. Note-se que nas 5 amostras agora em estudo, a análise por difracção de raios X identificou minerais de argila que podem ter As adsorvido à sua superfície. Um facto interessante é que as amostras com maiores percentagens de extracção de As durante a agitação com acetato de amónio (VF 7 e VF 11) são aquelas com a maior percentagem de illite. Verifica-se também que a maioria do As presente está associado aos óxidos de Fe, por vezes



amorfo (amostras VF 7, VF 10 e VF 11), por vezes cristalinos (amostras VF 1 e VF 13). Os resultados das análises por microsonda electrónica demonstraram a presença de limonite com As associado. A presença de sulfuretos também pode contribuir para a presença de As em solução. De facto, a agitação com peróxido de hidrogénio a 30% extraiu As para a solução, sendo o caso mais óbvio o da amostra VF 10, onde as análises por microsonda electrónica demonstraram a presença de arsenopirite. A amostra VF 7, embora com menor incidência, apresenta também um comportamento idêntico no que se refere ao As associado aos sulfuretos, não tendo sido no entanto detectada nesta amostra a presença de sulfuretos. O resíduo silicatado tem uma expressão mais ou menos forte no que respeita à sua contribuição com As, pois é possível constatar que os percentuais de extracção relativos à decomposição do resíduo com mistura triácida variaram entre 2% (amostra VF 10) e 24% (amostra VF 11). Este As está associado a fases mineralógicas muito resistentes e só um ataque bastante forte é que o torna solúvel.

Os resultados obtidos nas duas amostras com duplicados (VF 7 e VF 10) indicam que em ambos os casos as percentagens de extracção e as respectivas curvas cinéticas cumulativas de dissolução são muito semelhantes, o que permite concluir que não houve erros de procedimento e/ou de análise durante a execução desta técnica. Relativamente aos brancos, introduzidos desde o início da execução deste ensaio, todas as análises para As originaram resultados nulos ou abaixo do limite de detecção do equipamento. O cálculo do índice de fiabilidade (Quadros 5.3 a 5.7) demonstrou também que para o caso do As o conjunto de reagentes utilizado foi adequado à extracção do elemento em causa. Os valores de RSD% relativos à repetibilidade dos resultados, calculados com base em 5 leituras realizadas em cerca de 10% das amostras, variaram entre 0,68% e 4,82%.

Os resultados da extracção química selectiva sequencial relativos às percentagens de extracção do Fe nas amostra de Vila Flor estão resumidos na figura 5.26.

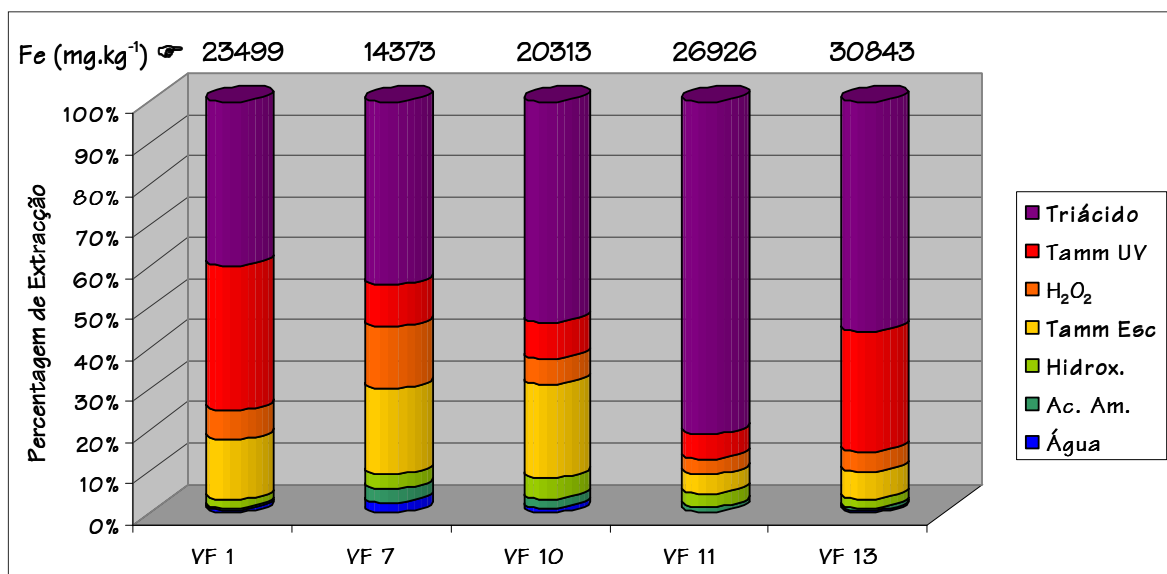


Figura 5.26 – Percentagens de extração de Fe para as amostras de Vila Flor.

Conjugando os resultados obtidos, verifica-se que existem nitidamente dois reagentes que tiveram uma maior capacidade de extração. São eles o reagente de Tamm, no escuro e sob radiação U. V. e a mistura triácida, sendo por isso resultados expectáveis tendo em consideração a selectividade de cada um. No entanto, entre amostras existiu alguma diferenciação nas percentagens que cada reagente extraiu. Relativamente ao reagente de Tamm, as amostras VF 1 e VF 13 apresentam uma maior componente associada aos óxidos de Fe cristalinos, enquanto que nas amostras VF 7 e VF 10 a predominância é de fases amorfas de óxidos de Fe. A amostra VF 11 apresenta percentagens semelhantes de Fe associado àqueles dois compostos. Quanto ao Fe associado ao resíduo, conclui-se que na amostra VF 11 a grande maioria do Fe está associada a esta fase. Nas amostras VF 10 e VF 13 cerca de 60% do elemento em causa está associado a fases muito resistentes, enquanto que nas restantes amostras aproximadamente metade dos teores daquele metal é solubilizada com a decomposição com a mistura triácida. Deve-se referir, contudo, a baixa percentagem de extração de Fe quando da agitação com peróxido de hidrogénio na amostra VF 10, já que foi detectada a presença de arsenopirite. Como é do conhecimento geral, este reagente é capaz de extrair os elementos associados aos sulfuretos e à matéria orgânica (esta última componente tem uma expressão muito fraca, como já foi concluído num dos capítulos anteriores) e era

esperada uma maior percentagem de extracção de Fe com a agitação com peróxido de hidrogénio. Refira-se também que na amostra VF 7 foi extraído um maior teor em Fe do que na amostras VF 10. Este facto pode estar associado a duas causas: a amostra VF 7 tinha na sua constituição sulfuretos que não foram identificados através da difracção de raios X e microsonda electrónica e/ou na amostra VF 10 os sulfuretos existentes não foram totalmente destruídos. De entre as restantes etapas, verifica-se que a extracção com água da chuva (0 – 2%), o acetato de amónio (0 – 3%) e o cloridrato de hidroxilamina (2 – 5%) não foram significativas, revelando que o Fe não apresenta fortes associações com fases hidrossolúveis, com os catiões de troca e com os óxidos de Mn.

Também para o Fe, os resultados obtidos nas duas amostras com duplicados permitem concluir que não houve erros de procedimento e/ou de análise durante a execução desta técnica. As análises de Fe nos brancos demonstraram valores nulos ou abaixo do limite de detecção do equipamento e o cálculo do índice de fiabilidade (Quadros 5.3 a 5.7) demonstrou que para o Fe a selecção de reagentes foi adequada à extracção daquele metal. A repetitividade dos resultados calculada com base nos valores de RSD% é considerada boa (entre 0,55% e 1,82%).

Na figura 5.27 resumem-se os resultados da extracção química selectiva sequencial relativos às percentagens de extracção do Mn nas amostras de Vila Flor.

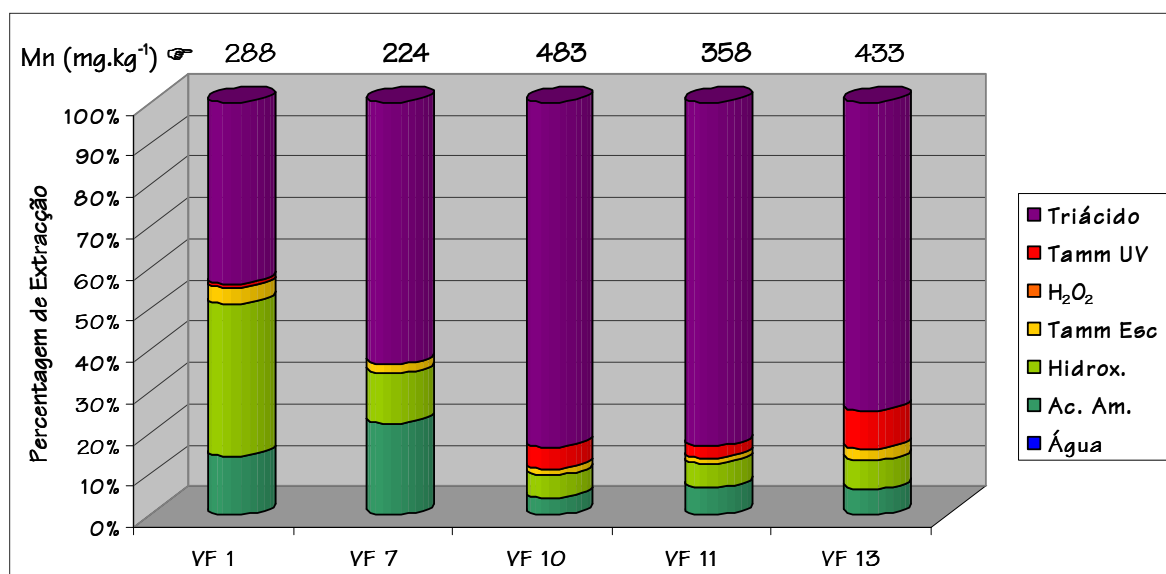


Figura 5.27 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Vila Flor.

Os resultados obtidos permitem concluir que, com uma excepção (amostra VF 1), a extracção do Mn está essencialmente associada à decomposição com a mistura triácida (resíduo). São resultados esperados, não só devido à selectividade deste reagente (silicatos e óxidos e sulfuretos resistentes), mas também à mineralogia da zona de estudo, onde o Mn está associado à presença de ilmenite, mineral que é parcialmente decomposto pela mistura triácida. Este mineral forma uma solução sólida com *geikielite* ( $\text{MgTiO}_3$ ) e com a pirofanite ( $\text{MnTiO}_3$ ), que são respectivamente os extremos magnésiano e manganésífero dessa solução sólida. Na amostra VF 7 destaca-se ainda a presença de Mn associado aos catiões de troca (agitação com acetato de amónio) e aos óxidos de Mn (agitação com cloridrato de hidroxilamina). A excepção referida anteriormente reporta-se à amostra VF 1, que apresenta uma extracção de Mn com a mistura de triácida bastante menor – quase 45%. Nessa amostra há uma forte componente associada ao acetato de amónio e principalmente ao cloridrato de hidroxilamina. O primeiro reagente extraiu os elementos associados aos catiões de troca, enquanto que o segundo extraiu os elementos associados aos óxidos de Mn. O reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U. V. teve uma expressão bem menor. No primeiro caso nunca superou percentagens de extracção de 4%, enquanto que no segundo não foi além dos 9%. Finalmente, todas as amostras se caracterizam por não terem contribuído com teores detectáveis de Mn quando agitadas com água da chuva (fases hidrossolúveis) ou com peróxido de hidrogénio a 30% (Mn associado a sulfuretos).

Também no caso do Mn, os resultados obtidos nos duplicados das amostra VF 7 e VF 10 permitem concluir que não houve erros de procedimento e/ou de análise durante a execução desta técnica. Valores nulos ou abaixo do limite de detecção do método foram sempre verificados nas análises de Mn para os brancos. O cálculo do índice de fiabilidade (Quadros 5.3 a 5.7) demonstrou que a selecção de reagentes utilizada foi adequada à extracção daquele elemento. Os valores de RSD% variaram entre 0,71% e 2,22%. Apesar de em duas réplicas o valor de RSD% ultrapassar um pouco os 2% propostos por Ribani *et al.*, (2004) como valor máximo para elementos maiores, pode-se ainda assim considerar que os resultados obtidos são considerados repetíveis.

## 5.2. Baião

### 5.2.1. Difracção de Raios X

As doze amostras pertencentes a Baião e seleccionadas para serem submetidas a esta técnica (B 1, B 4, B 5, B 6, B 7, B 8, B 9, B 11, B 16, B 17, B 18 e B 20) indicaram a presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), feldspatos potássicos e plagioclases. As percentagens relativas de quartzo variam entre 31 e 46%, enquanto que para os feldspatos potássicos a gama de valores para as percentagens relativas variou entre 24% e 39%. Para o mesmo parâmetro, as plagioclases apresentam valores entre 16 e 34%, aproximadamente. Os filossilicatos apresentam percentagens relativas entre 4 e 11%, não tendo sido identificados nas amostras B 4, B 8 e B 20. A fracção argilosa foi também estudada e a análise dos agregados não orientados indicou a presença constante de illite  $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]]$  e caulinite  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  em todas as amostras estudadas. Da semi-quantificação das percentagens relativas conclui-se que para a illite estas variam entre 82 e 98%, enquanto que para a caulinite o mesmo parâmetro varia entre 2 e 9%. A clorite  $[\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al}]_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  está presente nas amostras B 7, B 9 e B 11 com percentagens relativas de 9, 5 e 7%, respectivamente. Na amostra B 1 foi ainda identificada uma pequena percentagem de esmectite  $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , cerca de 1%. As amostras B 1 e B 8 apresentam vestígios do interstratificado illite-esmectite, não tendo sido realizada, no entanto, a sua semi-quantificação. Como já foi referido anteriormente, a leitura dos difractogramas dos agregados orientados não indicou a presença de filossilicatos nas amostras B 4, B 8 e B 20, mas o estudo dos difractogramas dos agregados não orientados mostrou a presença de minerais da fracção argilosa, sendo um facto contraditório. Porém, esta aparente contradição justifica-se pelo facto de que a percentagem de filossilicatos pode ser muito baixa e desta forma a difracção de raios X não ter identificado este grupo de minerais, embora existam nos agregados não orientados minerais do grupo das argilas.

Outros minerais identificados em algumas das amostras seleccionadas foram a ilmenite -  $\text{TiO}_2$  (nas amostras B 1, B 4, B 11 B 16, B 17 e B 20), a associação

heulandite/clinoptilolite  $[(Ca, Na)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36} - 12H_2O/(Na, K, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36}-12H_2O]$  (presente em todas as amostras do grupo excepto na amostra B 18), e o grupo das anfíbolas (nas amostras B 1, B 4, B 5, B 16, B 17 e B 18). Os valores medidos no que se refere às percentagens relativas da ilmenite atingem um máximo de 2%, enquanto que para a associação heulandite/clinoptilolite e para o grupo das anfíbolas os valores variam entre 1 e 5% e entre 1 e 2%, respectivamente.

O Quadro 5.8 resume os minerais identificados pela difracção de raios X bem como as suas percentagens relativas.

**Quadro 5.8 – Minerais identificados pela difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de rocha de Baião.**

	B 1	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 11	B 16	B 17	B 18	B 20
<b>Anfíbolas (%)</b>	1	1	1	-	-	-	-	-	1	1	2	-
<b>Feldspatos K (%)</b>	24	32	26	30	29	39	27	31	24	27	32	27
<b>Filossilicatos (%)</b>	7	-	11	7	9	-	7	10	7	7	4	-
Caulinite (%)	6	2	2	5	9	3	9	5	6	2	2	5
Clorite (%)	-	-	-	-	9	-	5	7	-	-	-	-
Esmectite (%)	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Illite (%)	93	98	98	95	82	97	86	88	94	98	98	95
<b>Heuland./Clinopt.</b>	5	3	1	2	3	1	3	2	2	1	-	3
<b>Ilmenite (%)</b>	2	2	-	-	-	-	-	1	1	2	-	1
<b>Plagioclases (%)</b>	23	27	30	20	25	23	27	21	34	26	16	34
<b>Quartzo (%)</b>	38	35	31	41	34	37	36	35	31	36	46	35

Nota: o hífen indica que o mineral não foi identificado devido à sua inexistência ou à baixa concentração.

## 5.2.2. Microsonda Electrónica

Para o estudo por microsonda electrónica foram escolhidas três amostras de Baião (B 5, B 17 e B 20). Os minerais opacos identificados foram a ilmenite e o rútilo (Fig. 5.28). A ilmenite é bastante mais frequente que o rútilo e encontra-se nas três amostras analisadas por microsonda electrónica. Por sua vez, o rútilo foi pontualmente observado na amostra B 5, embora seja provável que esteja também presente, em termos pontuais, nas outras duas amostras.

Do conjunto de minerais não opacos que foram analisados por microsonda electrónica, destacam-se a biotite, a apatite e o zircão. Todos estes minerais estão presentes nas três amostras seleccionadas, sendo a biotite o mais abundante. Por vezes, este mineral apresenta percentagens mínimas de  $As_2O_3$  (Fig. 5.28). Como se pode observar nas figuras 5.29 e 5.30, a apatite e o zircão apresentam-se como inclusões na biotite, criando halos pleocróicos.

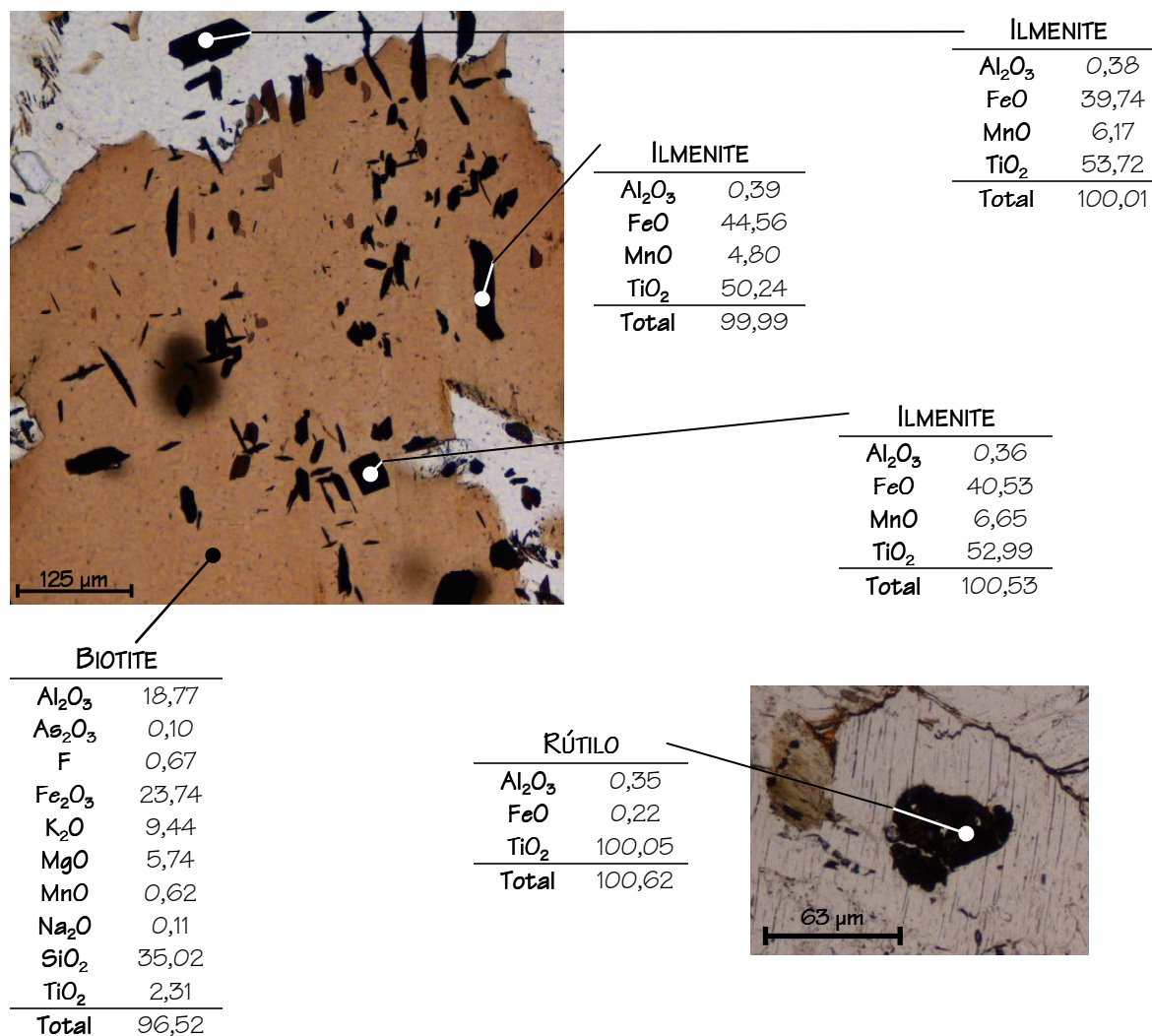


Figura 5.28 – Pormenores da amostra B 5 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

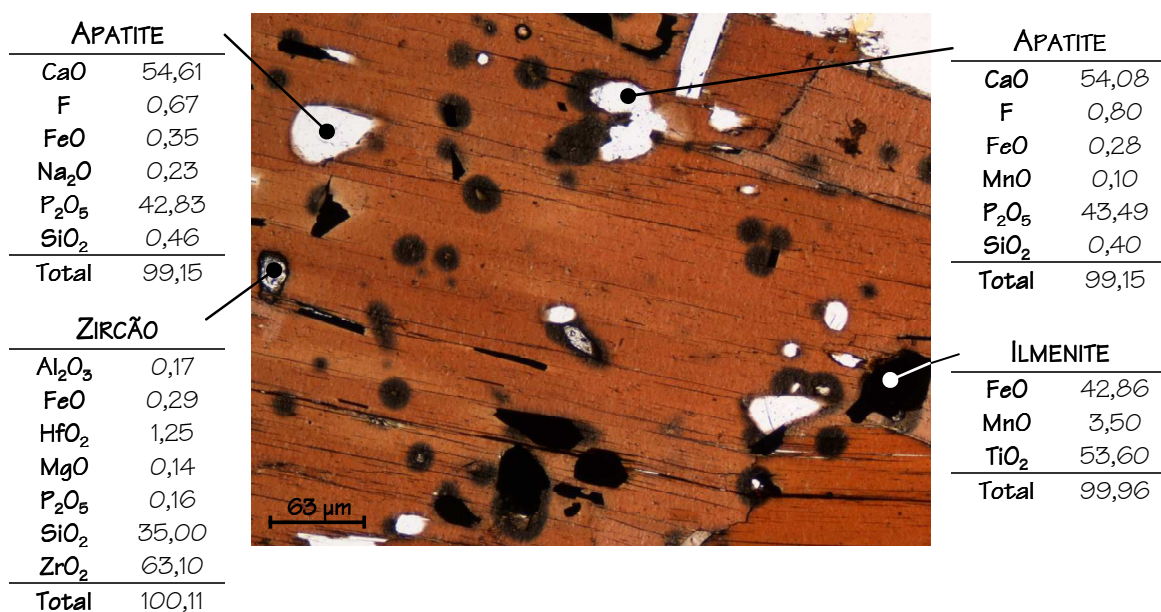


Figura 5.29 – Pormenores da amostra B 17 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos ou do elemento acima de 0,1%).



Figura 5.30 – Pormenores das amostras B 20 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).



Ao compararmos os resultados obtidos pela difracção de raios X com os da microsonda electrónica, verificamos que o rútilo, o zircão e a apatite não se encontram no grupo dos minerais identificados pela primeira técnica, apesar das análises da microsonda electrónica confirmarem a sua existência. Isto acontece pois os picos de maior intensidade do rútilo (3,25 Å), do zircão (3,30 Å) e da apatite (2,85 Å) poderão estar mascarados por picos de outros minerais com valores de espaçamento muito semelhante, nomeadamente os feldspatos potássicos (3,24 Å), as micas e o quartzo (3,28 Å e 3,34 Å, respectivamente) e a moscovite (2,87 Å) (Brindley & Brown, 1980), cuja percentagem é bastante maior.

### 5.2.3. Extração Química Selectiva Sequencial

Em Baião foram seleccionadas 3 amostras de rocha (B 5, B 17 e B 20) para serem submetidas à técnica de extração química selectiva sequencial. Em cada etapa analisaram-se os mesmos elementos que em Vila Flor – As, Fe e Mn – e foi realizado um duplicado, correspondendo à amostra B 20.

Com base em 5 réplicas de cada uma das amostras, foram também calculados os teores médios de As, Fe e Mn após decomposição com mistura triácida (Quadro 5.9). No Quadro 5.9 podem também ser observados os valores de RSD%, que neste caso expressa o erro de procedimento laboratorial.

**Quadro 5.9 – Teores médios de As, Fe e Mn e respectivo RSD% para as amostras de Baião submetidas à extração química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.**

	B 5	B 17	B 20
As (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	38 / 4,46	32 / 5,19	32 / 3,99
Fe (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	9004 / 1,29	16098 / 0,75	13121 / 0,74
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	371 / 1,04	288 / 1,31	295 / 1,44

Os dados do Quadro 5.9 indicam que não existem diferenças importantes quando comparados com os resultados dos teores de As, Fe e Mn derivados da análise por ICP-MS (Anexo III). Os valores de RSD% indicam que para o caso do As os 20% propostos por

Ribani *et al.* (2004) como índice percentual máximo para elementos traço nunca são superados, significando a ausência de erros de procedimento laboratorial. Relativamente ao Fe e ao Mn, os valores de RSD% estão sempre abaixo de 1,5%, nunca atingindo, portanto, 2%. Para elementos maiores, os autores anteriormente citados propõem aquele patamar como valor máximo.

As figuras 5.31 a 5.34 apresentam para a amostra B 5 as curvas cinéticas cumulativas de dissolução para os elementos As, Fe e Mn e os diferentes percentuais extraídos em cada etapa para cada um dos elementos já mencionados.

No Quadro 5.10 observam-se, também para a mesma amostra e os mesmos elementos, os teores totais extraídos em cada etapa, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas.

Da observação conjugada das figuras 5.31 a 5.34 e do Quadro 5.10 verifica-se que:

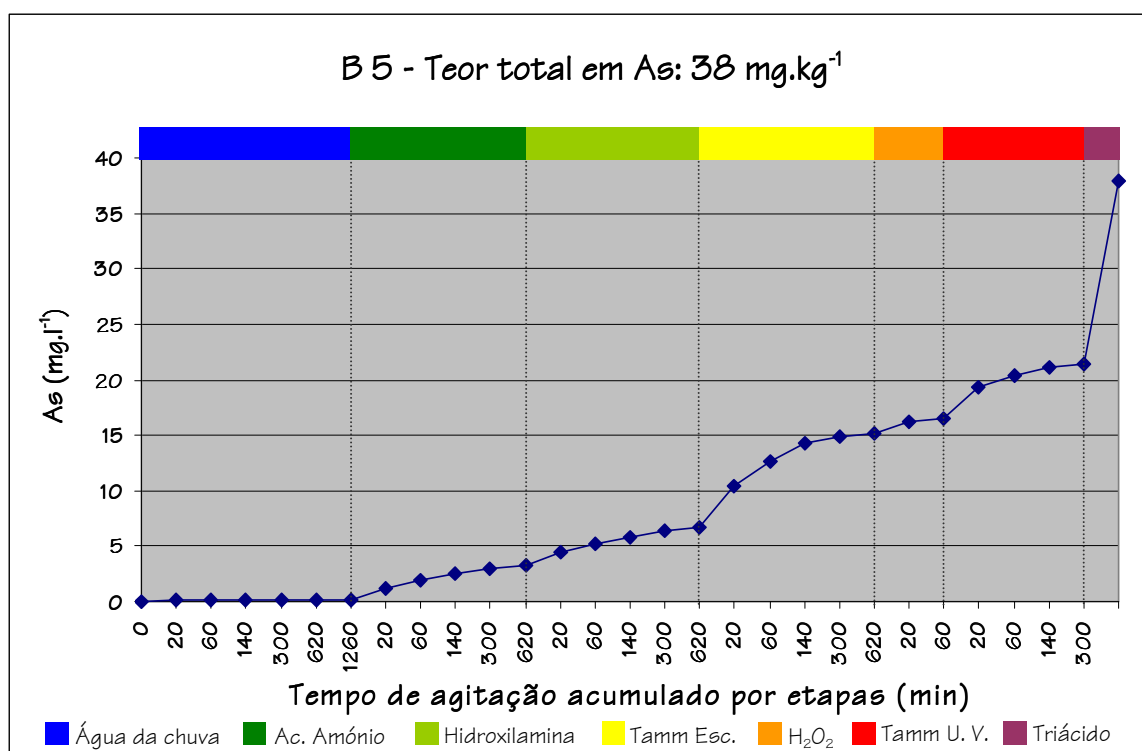


Figura 5.31 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra B 5.

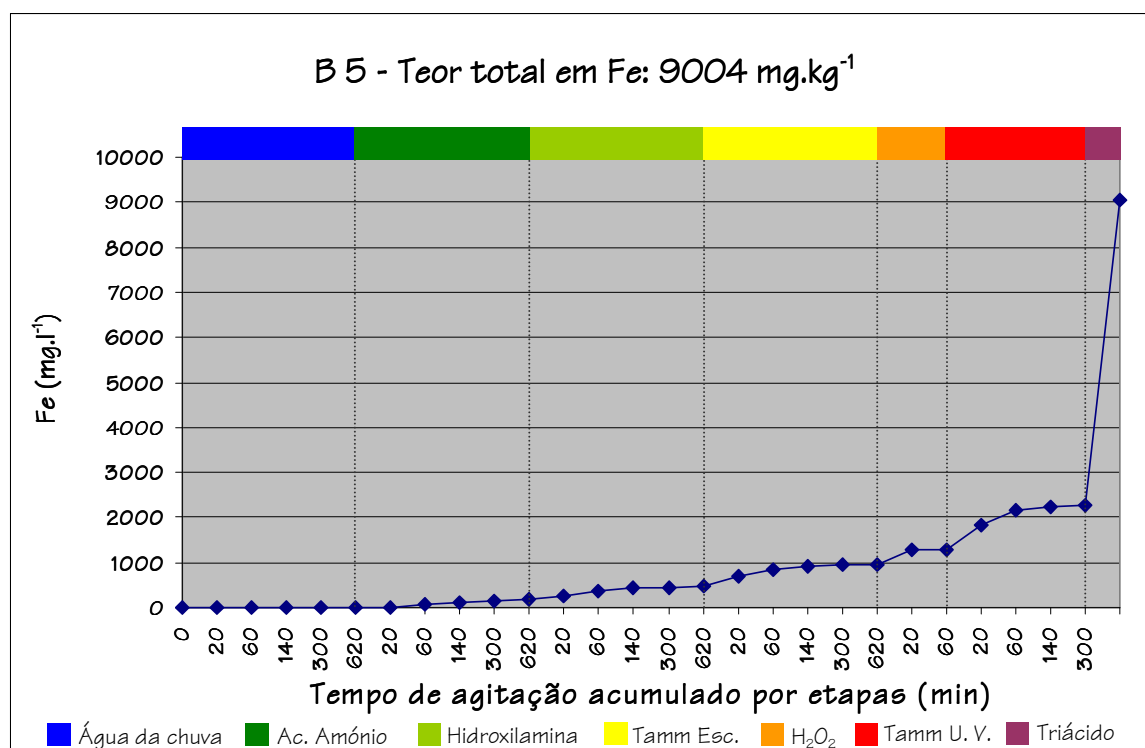


Figura 5.32 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra B 5.

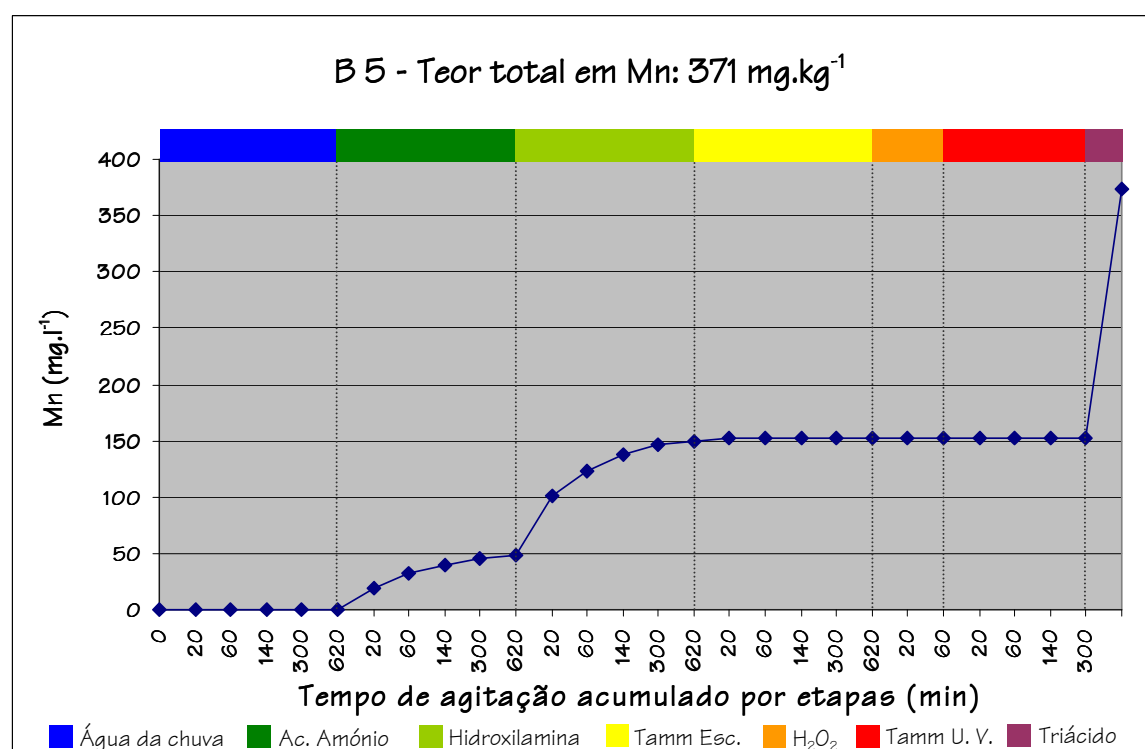


Figura 5.33 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra B 5.

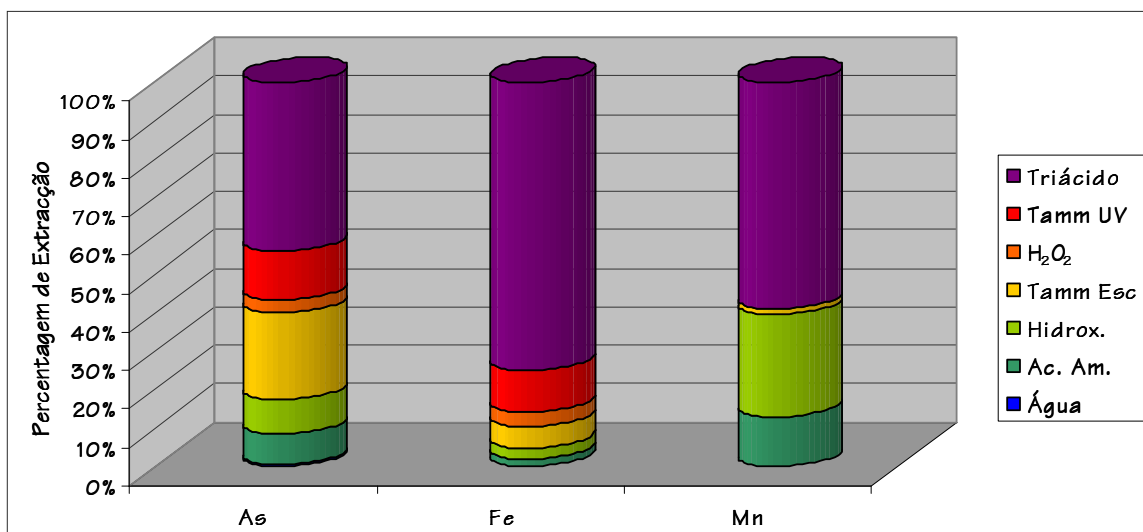


Figura 5.34 – Percentagens de extração de As, Fe e Mn para a amostra B 5.

Quadro 5.10 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra B 5.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	0,2	0	0
Acetato de amónio	3,1	174	49
Cloridrato de hidroxilamina	3,4	287	100
Reagente de Tamm no escuro	8,5	499	4
Peróxido de hidrogénio a 30%	1,3	324	0
Reagente de Tamm sob U. V.	4,9	970	0
Mistura triácida	16,5	6784	221
Teor total extraído	37,9	9038	374
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	38,0	9004	371
Índice de fiabilidade (%)	99,7	100,4	100,8

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

- Para o elemento As, os teores extraídos durante a agitação com água da chuva foram muito baixos (0,2 mg.l<sup>-1</sup> de As, totalizando um percentual de extração inferior a 1%). Nas restantes etapas constata-se que as percentagens de extração foram sempre mais elevadas que na etapa anterior. O reagente em que se registou a maior percentagem de extração foi a mistura triácida (com 44% - 16,5 mg.l<sup>-1</sup> de As), seguido do reagente de Tamm na ausência de luz (foram solubilizados 8,5 mg.l<sup>-1</sup> de As, representando uma percentagem de extração de 22%). O reagente de Tamm sob radiação U. V. contribuiu com uma extração de

13% do teor total de As existente na amostra B 5. Já o acetato de amónio e o cloridrato de hidroxilamina contribuíram, cada um, com 8 e 9%, o que significa que 3,1 e 3,4 mg.l<sup>-1</sup> de As foram mobilizados para a solução, respectivamente. A agitação com peróxido de hidrogénio a 30% contribuiu com 1,3 mg.l<sup>-1</sup> de As;

- Relativamente ao Fe, nota-se claramente uma predominância de extracção na última etapa, revelando uma forte associação deste elemento ao resíduo silicatado. A decomposição triácida extraiu 6784 mg.l<sup>-1</sup> de Fe de um total de 9038 mg.kg<sup>-1</sup> existentes na amostra, o que se traduz numa percentagem de extracção da ordem dos 75%. No entanto, a extracção com o reagente de Tamm, quer na obscuridade quer sob radiação U. V., teve também alguma importância, pois no primeiro caso extraiu para a solução cerca 500 mg.l<sup>-1</sup> de Fe, enquanto que no segundo contribuiu com 970 mg.l<sup>-1</sup> de Fe. As etapas relativas à extracção com acetato de amónio, com cloridrato de hidroxilamina e com peróxido de hidrogénio a 30% apresentaram percentuais de extracção entre 2% e 4%. Assim, no primeiro caso foram solubilizados 174 mg.l<sup>-1</sup> de Fe, enquanto que nos dois últimos foram extraídos 287 e 324 mg.l<sup>-1</sup> de Fe. Quando da agitação com água da chuva verificou-se que os teores de Fe extraídos foram nulos ou encontravam-se abaixo do limite de detecção do método de análise;
- Também para o Mn a decomposição com a mistura triácida revelou que o resíduo silicatado é a componente mais importante, mas com uma expressão ligeiramente inferior relativamente ao Fe. Ainda assim, 59% do Mn (221 mg.l<sup>-1</sup>) foi extraído naquela etapa. No que respeita aos restantes reagentes, verificou-se que não houve extracção de qualquer teor detectável quando se utilizou a água da chuva, peróxido de hidrogénio a 30% e reagente de Tamm sob radiação U. V. No entanto, o acetato de amónio extraiu 49 mg.l<sup>-1</sup> de Mn (13% do total) e o cloridrato de hidroxilamina solubilizou 100 mg.l<sup>-1</sup> de Mn (cerca de 27% do total). A agitação com reagente de Tamm no escuro teve uma contribuição diminuta, uma vez que extraiu somente 4 mg.l<sup>-1</sup> de Mn, correspondendo a uma percentagem de extracção de cerca de 1%.

As curvas cinéticas cumulativas de dissolução para As, Fe e Mn referentes à amostra B 17 podem ser observadas nas figuras 5.35 a 5.37. Na figura 5.38 observam-se os percentuais de extracção daqueles 3 elementos, enquanto que no Quadro 5.11 observam-se os teores totais extraídos em cada etapa, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas para os mesmos elementos e a mesma amostra.

A observação conjunta das figuras 5.35 a 5.38 e do Quadro 5.11 permite constatar que:

- No que respeita ao As, verifica-se que extracção com água da chuva foi muito baixa (foram extraídos  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Nota-se ainda que para esta amostra a transição entre os patamares da curva cinética de dissolução não é realizada de forma bem marcada. São excepção os segmentos relativos ao reagente de Tamm no escuro e à mistura triácida. Foram estes dois reagentes que apresentaram maiores percentagens de extracção com 39 e 21%, respectivamente. Apesar deste facto, as agitações com acetato de amónio e posteriormente com cloridrato de

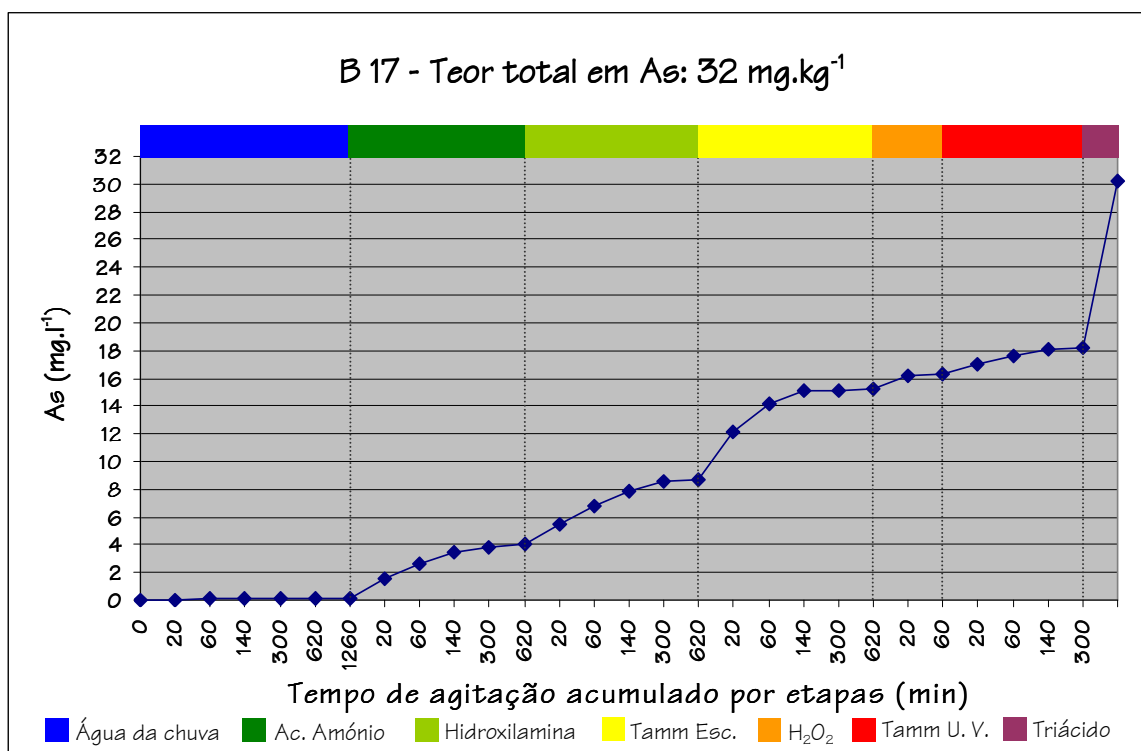


Figura 5.35 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra B 17.

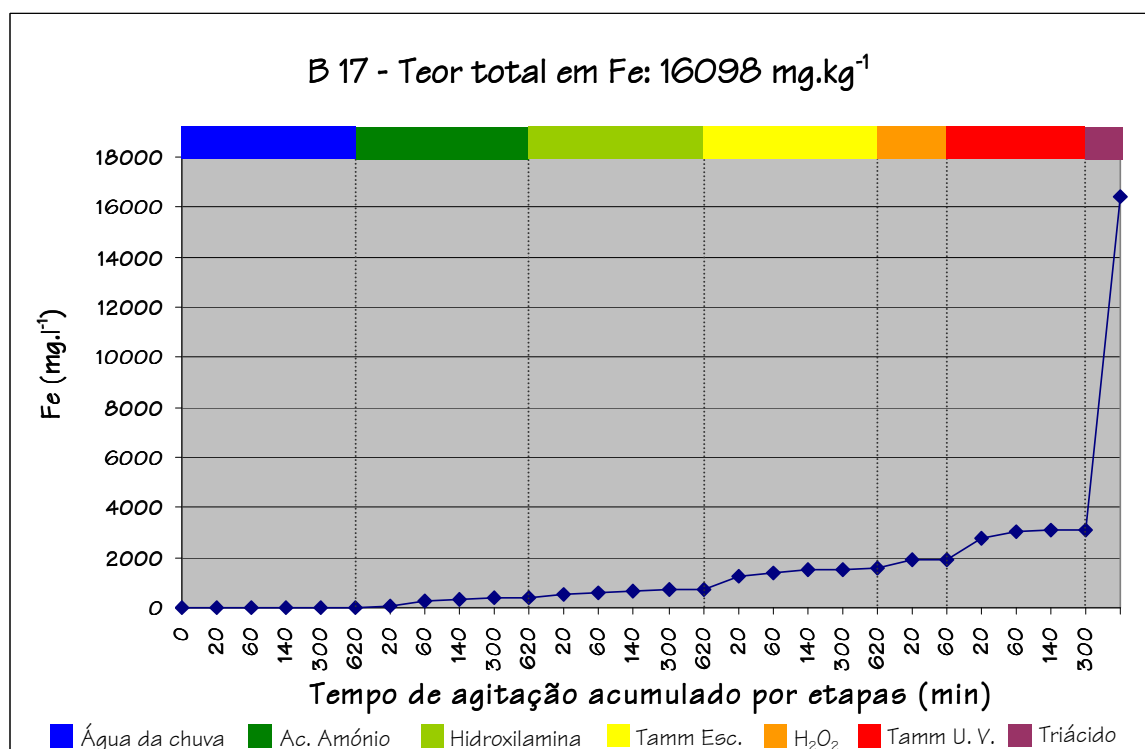


Figura 5.36 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra B 17.

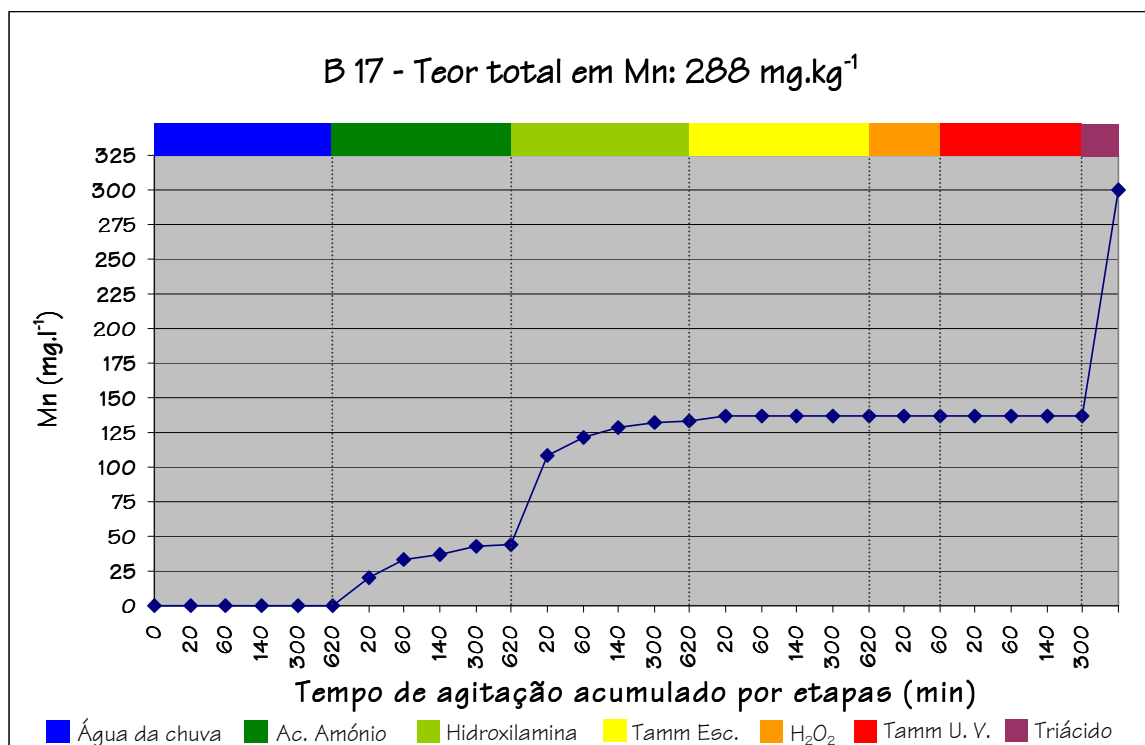


Figura 5.37 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra B 17.

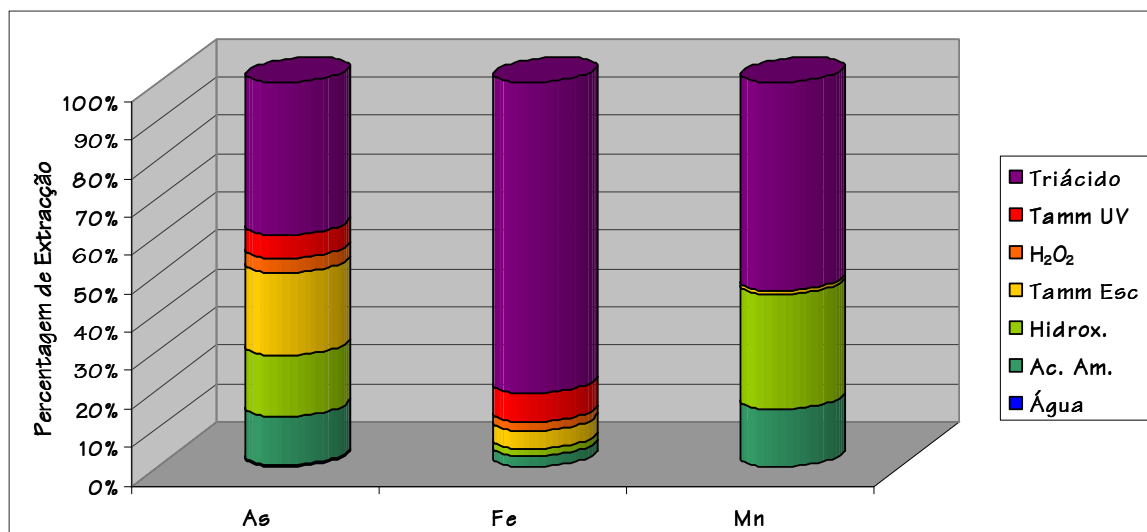


Figura 5.38 – Percentagens de extração de As, Fe e Mn para a amostra B 17.

Quadro 5.11 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra B 17.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	0,1	0	0
Acetato de amónio	3,9	419	45
Cloridrato de hidroxilamina	4,7	325	98
Reagente de Tamm no escuro	6,5	808	3
Peróxido de hidrogénio a 30%	1,1	380	0
Reagente de Tamm sob U. V.	2,0	1173	0
Mistura triácida	11,9	13280	162
Teor total extraído	30,2	16385	299
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	32,0	16098	288
Índice de fiabilidade (%)	94,4	101,8	103,8

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

hidroxilamina ainda solubilizaram 3,9 e 4,7 mg.l<sup>-1</sup> de As, respectivamente, significando percentagens de extração de 13 e 16%. O peróxido de hidrogénio e o reagente de Tamm sob radiação U. V. extraíram cerca de 1,1 e 2,0 mg.l<sup>-1</sup> de As, respectivamente;

- Relativamente ao Fe, constata-se que a amostra B 17 apresenta um comportamento muito semelhante ao da amostra B 5. Com efeito, na amostra B 17 o teor de Fe existente na rocha foi extraído na sua maior parte durante a decomposição com a mistura triácida (de um total de 16385 mg.kg<sup>-1</sup> de Fe, 13280



mg.l<sup>-1</sup> foram extraídos na última etapa da extracção química selectiva sequencial, correspondendo a um percentual de extracção de 81%). Também se constata que a extracção com água da chuva não extraiu teores detectáveis de Fe para a solução, enquanto que as etapas relativas ao acetato de amónio, ao cloridrato de hidroxilamina e ao peróxido de hidrogénio a 30% extraíram entre 2 e 3% do Fe existente na rocha. Já no que se refere ao reagente de Tamm na ausência de luz, cerca de 808 mg.l<sup>-1</sup> de Fe foram solubilizados, enquanto que na extracção com o reagente de Tamm sob radiação U. V. a quantidade de Fe extraída foi de 1173 mg.l<sup>-1</sup>;

- As transições entre água da chuva/acetato de amónio, acetato de amónio/cloridrato de hidroxilamina e reagente de Tamm sob radiação U. V./mistura triácida estão bem marcadas na curva cinética cumulativa de dissolução relativa ao Mn. De facto, somente as agitações com o acetato de amónio, com o cloridrato de hidroxilamina, com reagente de Tamm no escuro e com mistura triácida é que permitiram a solubilização de teores detectáveis de Mn. No primeiro caso, 45 mg.l<sup>-1</sup> de Mn (15% do total) foram postos em solução, no segundo o teor extraído ascendeu a 89 mg.l<sup>-1</sup> de Mn (30%), enquanto que no terceiro muito pouco Mn foi disponibilizado (somente 3 mg.l<sup>-1</sup>, equivalendo a um percentual de extracção de 1%). A mistura triácida foi, novamente, o reagente que conseguiu extrair a maior percentagem de Mn da rocha, totalizando 299 mg.l<sup>-1</sup> (54% de extracção).

Os resultados da extracção química selectiva sequencial aplicada às amostras B 20 e B 20R estão indicados nas figuras 5.39 a 5.42. No Quadro 5.12 observam-se os teores totais extraídos em cada etapa, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas para os mesmos elementos e as mesmas amostras.

Uma análise realizada às figuras 5.39 a 5.42 e ao Quadro 5.12 permite afirmar que:

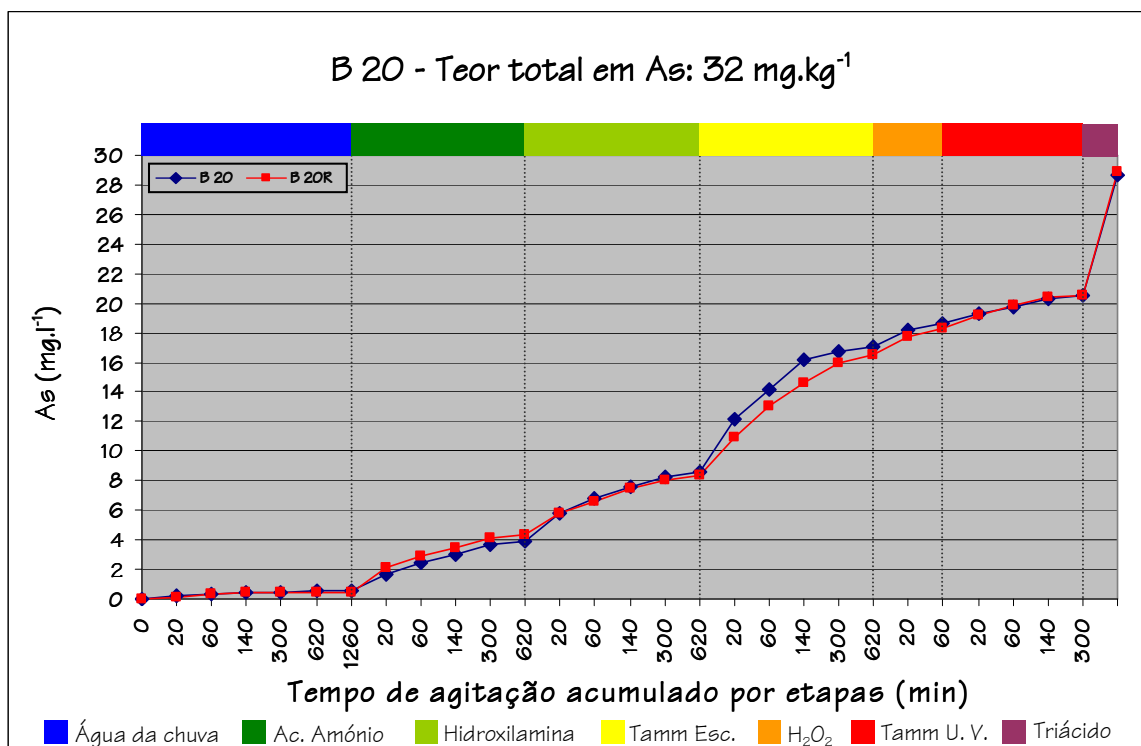


Figura 5.39 – Curvas cinéticas cumulativas do As para as amostras B 20 e B 20R.

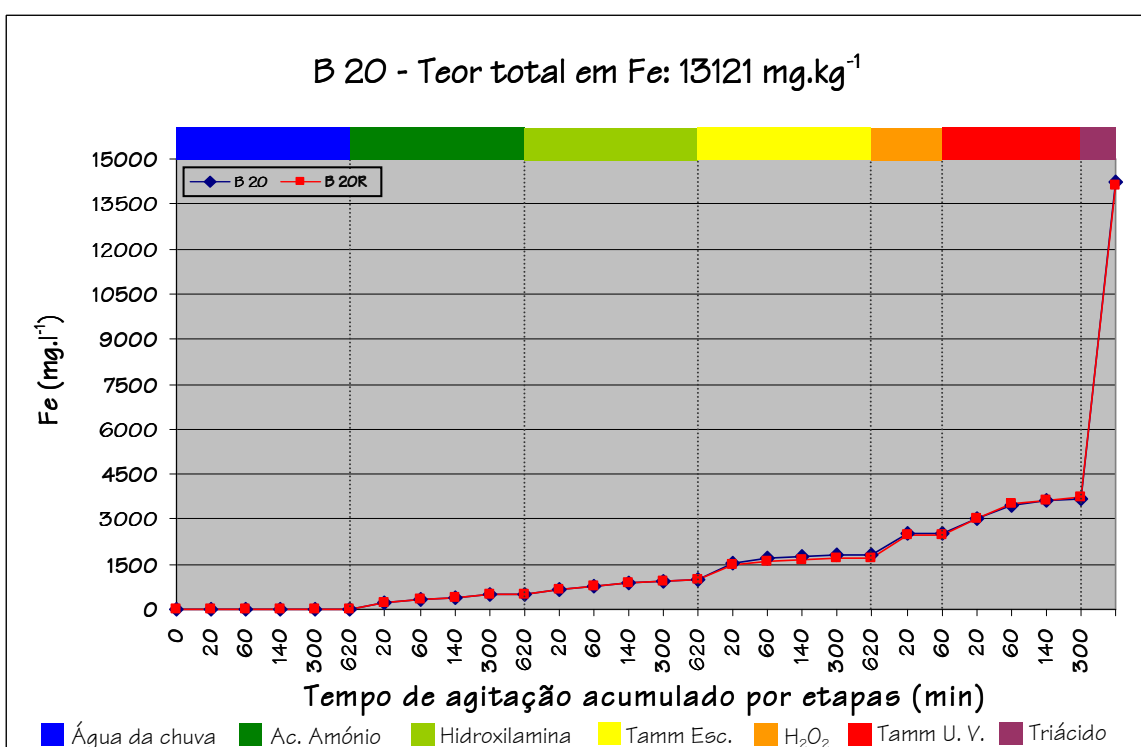


Figura 5.40 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras B 20 e B 20R.

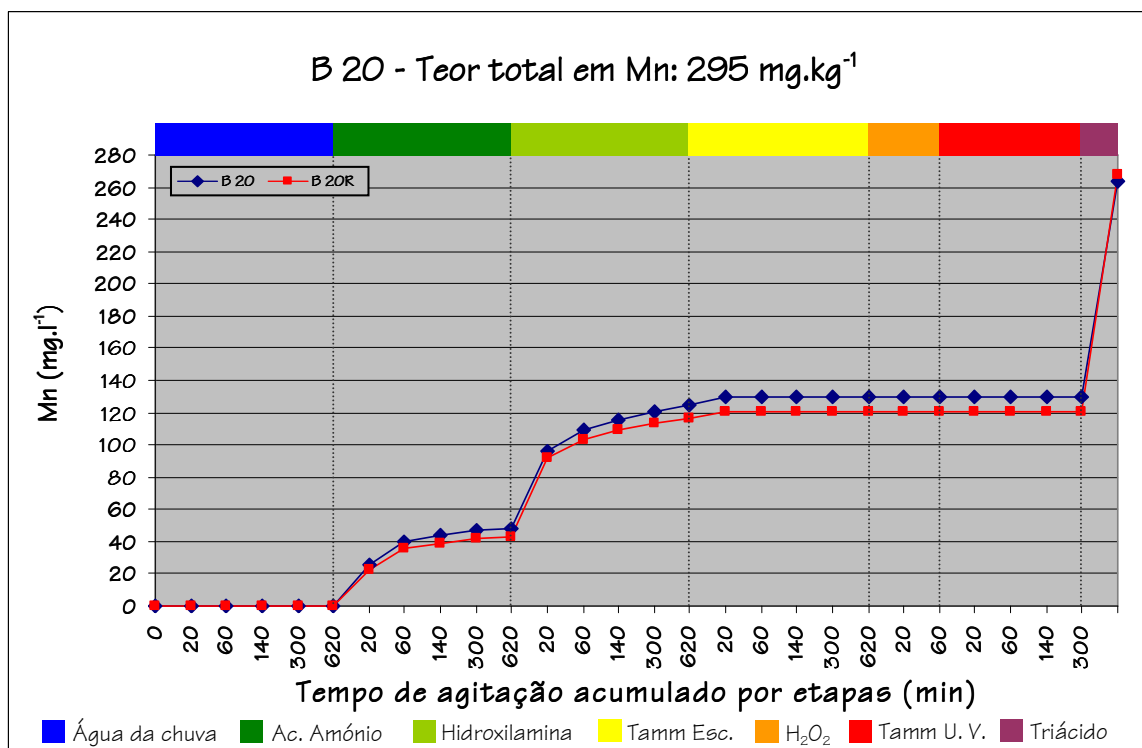


Figura 5.41 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras B 20 e B 20R.

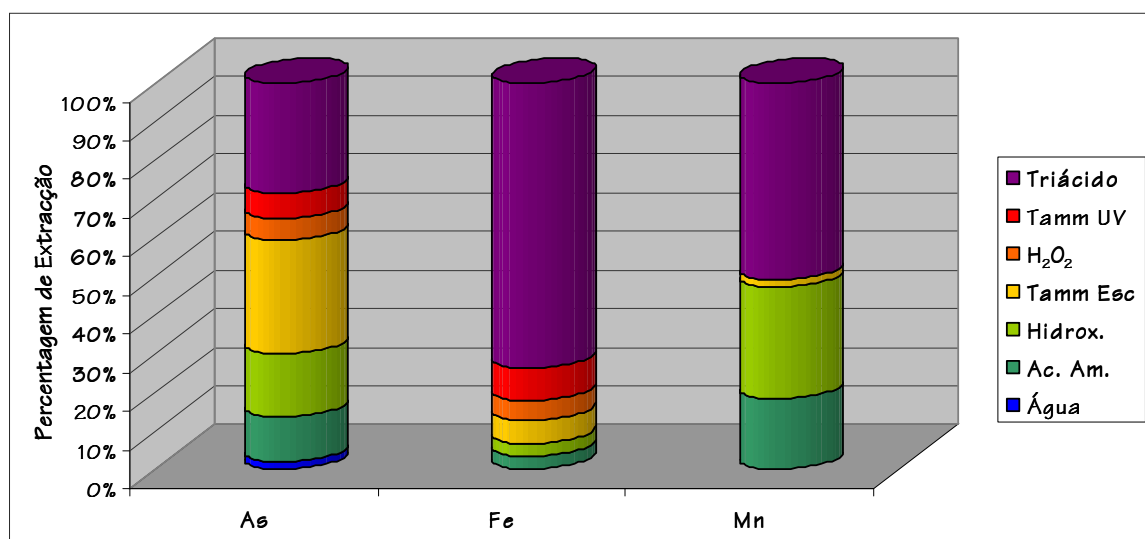


Figura 5.42 – Percentagens de extracção de As, Fe e Mn para a amostra B 20.

- No que respeita ao As, verifica-se que as curvas cinéticas cumulativas de dissolução relativas à amostra original e ao respectivo duplicado apresentam por vezes ligeiros desvios, principalmente na 4<sup>a</sup> etapa (reagente de Tamm no escuro).

Quadro 5.12 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras B 20 e B 20R.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	0,5 / 0,5	0 / 0	0 / 0
Acetato de amónio	3,4 / 3,9	491 / 495	48 / 43
Cloridrato de hidroxilamina	4,6 / 4,0	481 / 472	76 / 73
Reagente Tamm no escuro	8,5 / 8,1	867 / 762	5 / 4
Peróxido de hidrogénio a 30%	1,6 / 1,8	674 / 747	0 / 0
Reagente de Tamm sob U. V.	1,9 / 2,3	1196 / 1249	0 / 0
Mistura triácida	8,2 / 8,3	10528 / 10371	134 / 148
Teor total extraído	28,7 / 28,9	14237 / 14096	263 / 268
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	32,0	13121	295
Índice de fiabilidade (%)	89,7 / 90,3	108,5 / 107,4	89,2 / 90,8

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

A agitação com água da chuva apresentou uma percentagem de extracção baixa, da ordem de 2% (0,5 mg.l<sup>-1</sup>). Nas duas etapas seguintes, extracção com acetato de amónio precedida com cloridrato de hidroxilamina, os percentuais de extracção foram semelhantes. Enquanto que para a segunda etapa cerca de 12% (3,4 mg.l<sup>-1</sup> de As) do As total existente na amostra foi extraído, na terceira etapa a percentagem de extracção atingiu os 16% (4,6 mg.l<sup>-1</sup> de As). Já para o reagente de Tamm no escuro, o teor de As mobilizado para a solução atingiu os 8,5 mg.l<sup>-1</sup>, correspondendo a cerca de 30% de As extraído. Os dois reagentes seguintes apresentaram, tal como para os reagentes 2 e 3 da sequência, um percentual de extracção muito próximo. A agitação com peróxido de hidrogénio a 30% resultou numa percentagem de extracção de 6% (1,6 mg.l<sup>-1</sup> de As) e o reagente de Tamm sob radiação U. V. permitiu a extracção de cerca de 7% do teor total de As existente na amostra B 20 (correspondendo a um teor de 1,9 mg.l<sup>-1</sup> de As). Finalmente, a decomposição com mistura triácida permitiu a extracção de cerca de 8,2 mg.l<sup>-1</sup> de As (29%). Esta última etapa, em conjunto com a agitação com o reagente de Tamm na ausência de luz, foi aquela com maior capacidade de extracção;

- Tal como para as duas amostras de Baião estudadas anteriormente, no caso do Fe nota-se um domínio do resíduo silicatado, já que a maior percentagem de extracção foi obtida quando da decomposição da amostra com a mistura triácida.

De facto, quase 75% do Fe foi extraído na última etapa, tendo sido extraídos aproximadamente  $10500 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe. Das restantes seis etapas, somente a extracção com água da chuva é que apresentou teores não detectáveis de Fe em solução. Os ensaios com acetato de amónio e com cloridrato de hidroxilamina apresentaram, para cada uma das etapas, percentagens de extracção de cerca de 3%, correspondendo a 491 e 481  $\text{mg.l}^{-1}$  de Fe, respectivamente. As agitações com reagente de Tamm no escuro e sob radiação U. V. e com peróxido de hidrogénio a 30% extraíram 867, 1196 e 674  $\text{mg.l}^{-1}$  de Fe, equivalendo a percentagens de extracção de 6, 8 e 5%, respectivamente;

- As curvas cinéticas cumulativas do Mn apresentam, tal como já foi referido para o As, ligeiros desvios entre a amostra B 20 e B 20R, reflectindo a heterogeneidade das amostras, ou seja, o maior ou menor domínio das fases suporte. Tal como já foi observado para as amostras B 5 e B 17, a extracção química selectiva sequencial evidenciou o domínio de três etapas de extracção e das respectivas fases suporte. São elas os catiões de troca (acetato de amónio: 18% - 48  $\text{mg.l}^{-1}$ ), os óxidos de Mn (cloridrato de hidroxilamina: 29% - 76  $\text{mg.l}^{-1}$ ) e o resíduo silicatado (mistura triácida: 51% - 134  $\text{mg.l}^{-1}$ ). A agitação com reagente de Tamm na obscuridade teve uma contribuição diminuta no que respeita ao teor de Mn em solução, uma vez que somente 5  $\text{mg.l}^{-1}$  do elemento em causa (2%) foram extraídos. Não foi solubilizado Mn em quantidades detectáveis durante a extracção com água da chuva, com peróxido de hidrogénio a 30% ou com reagente de Tamm sob radiação U. V.

## Síntese Interpretativa

Quando submetidas à extracção química selectiva sequencial, as amostras de granito pertencentes a Baião demonstraram um comportamento muito semelhante no que respeita às fases suporte do As, tal como se evidencia na figura 5.43.

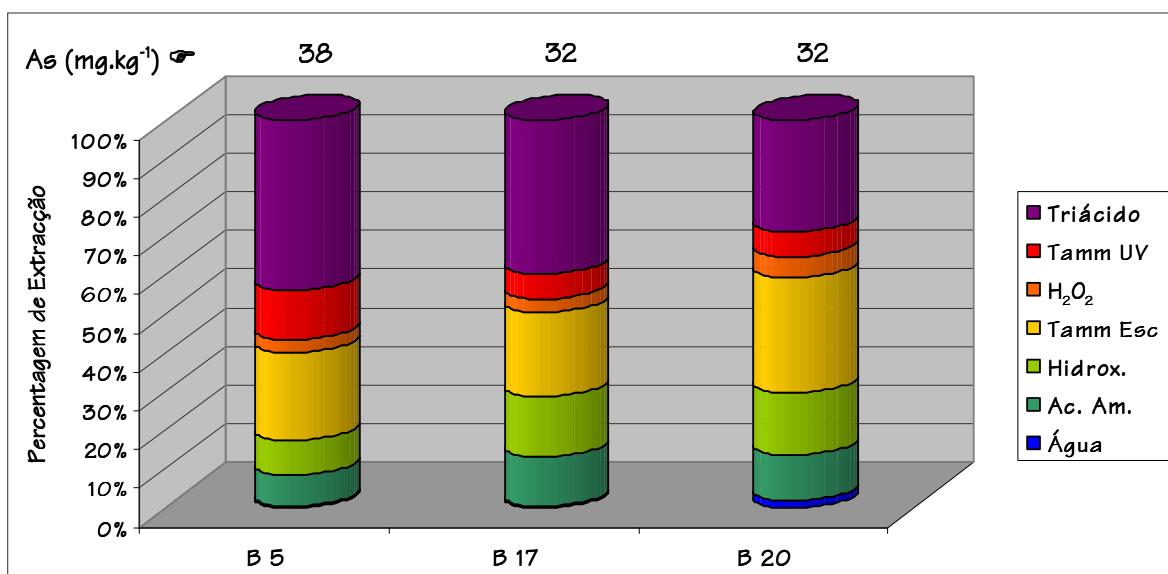


Figura 5.43 – Percentagens de extração de As para as amostras de Baião.

A conjugação dos resultados obtidos permite concluir que a componente de As hidrossolúvel é muito fraca, apesar de presente em todas as amostras. Ainda assim, verificou-se que após a agitação com água da chuva podem existir em solução concentrações de As que superam o limite máximo permitido por lei ( $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ , regulado no Decreto-Lei nº 243/2001). Para a amostra B 17, aquela que apresentou um menor percentual de extração de As, verificou-se que no final de 1260 min de agitação existem cerca de  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$  de As em solução. A etapa seguinte, agitação com acetato de amónio, demonstrou também que existe algum As ligado a fases lábeis, neste caso os catiões de troca. Após a agitação com este reagente, os teores de As postos em solução variaram entre 2 e  $4 \text{ mg.l}^{-1}$ . A presença de ilite (identificada por difracção de raios X em percentagens superiores a 95%) pode ser responsável pela presença de As associado aos catiões de troca. Grande parte do As existente nas amostras seleccionadas para este estudo estava associada aos óxidos de Fe amorfos e apesar de não ter sido identificado por microsonda electrónica qualquer óxido de Fe, a extração química selectiva sequencial evidenciou percentagens de extração de Fe entre 22 e 28%. No entanto, Teixeira *et al.*, (1967a) mencionam a presença de óxidos e hidróxidos de Fe nesta litologia. A agitação com peróxido de hidrogénio a 30% foi também responsável pela extração e consequente mobilização de As. Este reagente extrai elementos associados aos

sulfuretos e/ou à matéria orgânica, mas uma vez que os teores de matéria orgânica são muito baixos, pressupõe-se que seja a presença de sulfuretos o factor responsável pela presença de As em solução. No entanto, os resultados obtidos quer da difracção de raios X, quer das análises por microsonda electrónica não revelaram a presença de sulfuretos, mas uma observação das amostras de mão durante a sua colheita no campo e na preparação física revelou a presença de concavidades vazias com formato cúbico que podem sugerir o espaço deixado por sulfuretos (pirite com As, por exemplo) após a sua meteorização. Esses sulfuretos poderão eventualmente ainda existir em quantidade muito baixas não observáveis à vista desarmada e tendo também passados despercebidos durante a análise por microsonda electrónica. No entanto, esses sulfuretos podem ter sido destruídos durante o ataque com peróxido de hidrogénio (as amostras de Baião demonstraram alguma efervescência nesta etapa da extracção química selectiva sequencial) e libertado algum As para solução. As duas últimas etapas, agitação com reagente de Tamm sob radiação U. V. e depois com mistura triácida, permitiram concluir que existe também algum As associado aos óxidos de Fe cristalinos, no primeiro caso, e à matriz silicatada e/ou aos óxidos e sulfuretos mais resistentes, no segundo. Se a agitação com reagente de Tamm sob radiação U. V. extraiu um total de As de 5,5 (B 5 e B 20) e 6,5 mg.l<sup>-1</sup> (B 17) de As, o ataque com mistura triácida extraiu teores mais elevados de As – 16,5 mg.l<sup>-1</sup> (B 5), 11,9 mg.l<sup>-1</sup> (B 17) e 8,2 mg.l<sup>-1</sup> (B 20) (Quadros 5.10 a 5.12). No que respeita à agitação com mistura triácida, relembra-se aqui que a análise por microsonda electrónica revelou haver pequenas percentagens de As associadas à biotite e poderá ter sido a destruição desta mica durante o ataque triácido que tenha mobilizado o As para solução.

A única amostra que foi duplicada foi a amostra B 20, e para o caso do As verificou-se que na etapa da agitação com reagente de Tamm na obscuridade existe um pequeno desfasamento entre a curva da amostra original e a curva do duplicado, que se justifica pela heterogeneidade das amostras relativamente à dominância das fases suporte do As. Os índices de fiabilidade variaram entre 89,7 (B 20) e 99,7 (B 5), o que se considera aceitável. A análise de brancos devolveu sempre teores de zero ou abaixo do

limite de detecção do método de análise, enquanto que os valores de RSD% variaram, neste caso, entre 0,93% e 6,22%.

Na figura 5.44 indicam-se as diferentes percentagens de extracção de Fe originadas pela utilização dos sete reagentes nas três amostras de Baião.

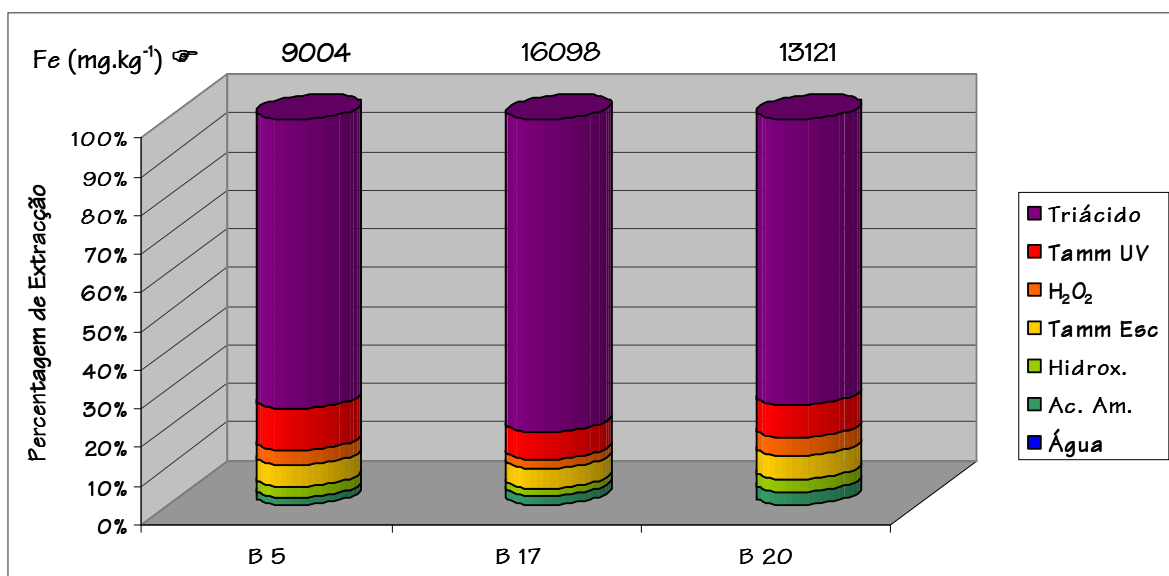


Figura 5.44 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Baião.

Integrando todos os resultados obtidos através deste ensaio, conclui-se que praticamente todo o Fe existente nas amostras de rocha de Baião está associado a fases mineralógicas muito resistentes, já que este elemento é fortemente extraído durante a decomposição com mistura triácida (percentuais de extracção entre 74 e 81%). Este facto vem confirmar o que foi exposto pela análise por microsonda electrónica, onde se verificou a presença de quantidades mais ou menos apreciáveis de ilmenite, mineral que é parcialmente destruído durante a última etapa da sequência (resíduo). Todos os outros reagentes apresentam percentagens de extracção nunca superiores a 11%. Não há, contudo, Fe suportado por minerais hidrossolúveis e o contributo dos catiões de troca e dos óxidos de manganês é insignificante; a agitação com acetato de amónio originou teores de Fe em solução entre 174 e 491 mg.l<sup>-1</sup> e o ataque com cloridrato de hidroxilamina entre 287 e 481 mg.l<sup>-1</sup>. Há maior quantidade de Fe associado aos óxidos de Fe amorfos e cristalinos. Se no primeiro caso as percentagens de extracção variaram entre 5 e 6% (o



que corresponde a teores entre 498 e 866 mg.l<sup>-1</sup>), no segundo elas atingiram os 11% e nunca foram menores do que 7% (a variação de teores é de 970 a 1196 mg.l<sup>-1</sup>). Também para este elemento a agitação com peróxido de hidrogénio a 30% mobilizou algum Fe, o que significa que parte deste elemento (324, 380 e 674 mg.l<sup>-1</sup> de Fe nas amostras B 5, B 17 e B 20, respectivamente) está associado aos sulfuretos e/ou à matéria orgânica. A explicação para esta associação é a mesma anteriormente mencionada para o caso do As.

O duplicado da amostra B 20 demonstrou, para o elemento em questão, uma sobreposição quase total com a curva cinética cumulativa de dissolução da amostra original, o que significa que não houve erros de procedimento, e/ou de análise e/ou de contaminação intra-laboratório. Em todas as etapas os teores de Fe nos brancos foram nulos ou encontravam-se abaixo do limite de detecção do equipamento. Finalmente, os índices de fiabilidade e os valores de RSD% encontram-se numa gama de valores entre 100,4 e 108,5 (Quadros 5.10 a 5.12) e entre 0,32 e 1,03%, respectivamente.

Os resultados da extracção química selectiva sequencial aplicada às amostras de Baião para o caso do Mn estão sintetizados na figura 5.45 e permitem concluir que, mais uma vez, este elemento está fortemente associado aos catiões de troca, aos óxidos de Mn e às fases mineralógicas mais resistentes, tais como o resíduo silicatado e os óxidos e sulfuretos mais resistentes. De entre estas 3 fases mineralógicas, a que menos contribuiu com Mn foi a fase mais lábil, os catiões de troca (cerca de 50 mg.l<sup>-1</sup> de Mn). Como seria de esperar, os óxidos de Mn tiveram uma contribuição significativa (percentagens de extracção entre 27 e 30%, o que corresponde a teores em solução de 100 mg.l<sup>-1</sup> – B 5, 98 mg.l<sup>-1</sup> – B 17 e 76 mg.l<sup>-1</sup> – B 20), mas ainda assim menor que o ataque triácido. Durante a última etapa foram mobilizados entre 163 e 263 mg.l<sup>-1</sup> de Mn, representando cerca de 51 e 59% do teor total de Mn existente nos granitos em estudo. Observando novamente os resultados provenientes da análise por microsonda electrónica, conclui-se que a ilmenite é o mineral responsável por este comportamento do Mn. Apesar do reagente de Tamm na obscuridade ter extraído algum Mn, essa extracção

foi muito baixa (2% no máximo), pelo que a sua contribuição com Mn para a solução foi também ela muito baixa.

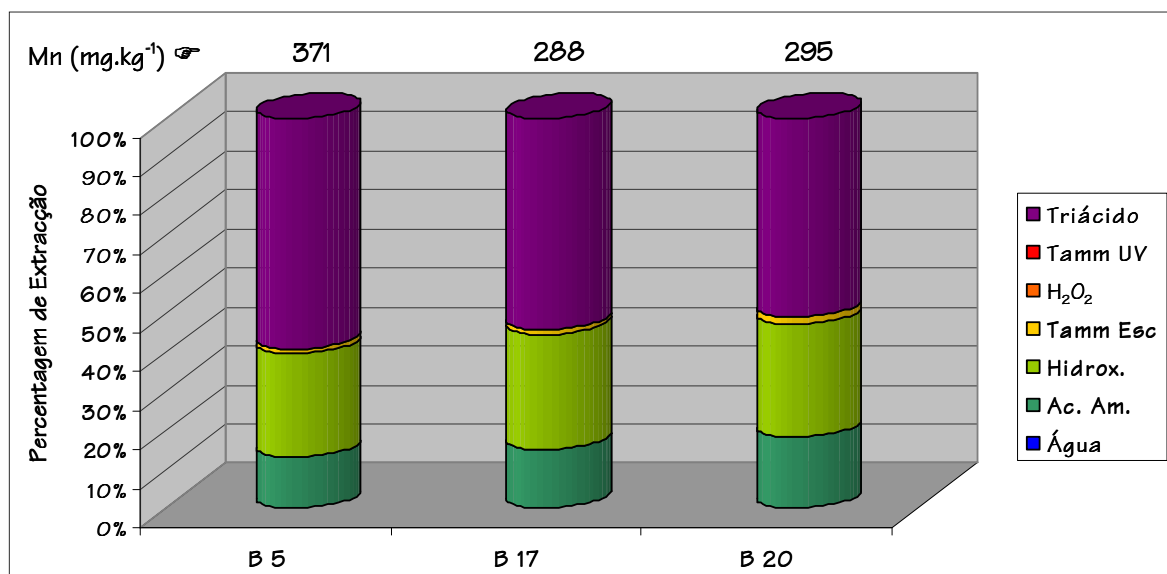


Figura 5.45 – Percentagens de extração de Mn para as amostras de Baião.

Foi para este elemento que se observou a maior discordância entre as curvas cinéticas cumulativas de dissolução da amostra original e do seu duplicado, realizada na amostra B 20. Apesar de tudo, esta diferença não é significativa, mas pode ser explicada por erros de análise, diluições ou de manuseamento das amostras. Os teores de Mn nos brancos introduzidos no início desta técnica foram sempre nulos ou abaixo do limite de detecção do método de análise. Relativamente aos índices de fiabilidade e aos valores de RSD%, no primeiro caso determinou-se um mínimo de 89,2 (amostra B 20) e um máximo de 103, 8 (amostra B 17) (Quadros 5.10 a 5.12), enquanto que no segundo a gama de valores calculada variou entre 1,4 e 2,7%. Os valores mais elevados podem ter sido originados quer por erros de procedimento laboratorial (diluições mal realizadas, perda de solução, etc.), quer por instabilidade do aparelho.

### 5.3. Aveiro – Cacia

#### 5.3.1. Difracção de Raios X

As amostras representativas dos sedimentos do Neogénico de Cacia revelaram a presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$  – entre 59 e 75%), de feldspatos potássicos (entre 8 e 15%), de plagioclases (1 e 6%), de filossilicatos (entre 8 e 19%) e de anidrite ( $\text{CaSO}_4$  – entre 2 e 6%). Novamente, de entre os filossilicatos distinguem-se o grupo das micas e a fracção argilosa. Este último grupo de minerais é caracterizado pela presença de clorite [ $\text{Fe, Mg, Al}_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ] nas amostras C 7.1, C 12.1, C 14.1, C 15.1, C 17.1 e C 18.1 com percentagens relativas que variam entre 12 e 26%, de illite [ $(\text{K, H}_3\text{O})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ ], que ocorre em todas as amostras analisadas por difracção de raios X e com percentagens a variar de 41 a 70% e de caulinite [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ], também presente na totalidade das amostras, mas com variação de 27 a 42%. Da análise dos difractogramas pode-se ainda concluir que existem vestígios de interstratificados illite/esmectite, mas não foram identificados devido à sua ténue presença.

A associação heulandite/clinoptilolite [ $(\text{Ca, Na})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} - 12\text{H}_2\text{O}/(\text{Na, K, Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} - 12\text{H}_2\text{O}$ ] está presente nas amostras C 1.1, C 3.1, C 7.1, C 11.1, C 14.1, C 15.1 e C 17.1 com percentagens relativas nunca superiores a 2%.

A gibsita [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] foi identificada nas amostras C 3.1, C 11.1 e C 18.1, embora com percentagens relativas bastante baixas (1%), enquanto que na amostra C 7.1 foi identificada a presença de hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com uma percentagem relativa de aproximadamente 1%.

No Quadro 5.13 apresentam-se as percentagens semi-quantitativas relativas aos minerais identificados pela difracção de raios X.

**Quadro 5.13 – Minerais identificados pela difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de solo de Cacia.**

	C 1.1	C 3.1	C 7.1	C 8.1	C 11.1	C 12.1	C 14.1	C 15.1	C 17.1	C 18.1
Anidrite (%)	4	3	4	3	3	3	3	6	2	3
Feldspatos K (%)	15	11	13	8	10	10	15	12	11	10
Filossilicatos (%)	13	9	12	13	8	19	17	11	8	8
Caulinite (%)	42	35	27	30	32	31	31	30	29	39
Clorite (%)			18			26	12	26	24	20
Illite (%)	58	65	55	70	68	43	57	44	47	41
Gibbsite (%)	-	1	-	-	1	-	-	-	-	1
Hematite (%)	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
Heuland./Clinopt. (%)	1	1	2	-	1	-	2	1	1	-
Plagioclases (%)	3	1	4	6	3	3	4	3	3	3
Quartzo (%)	64	74	64	70	74	65	59	67	75	75

Nota: o hífen indica que o mineral não foi identificado devido à sua inexistência ou à baixa concentração.

### 5.3.2. Microsonda Electrónica

As lâminas delgadas polidas que foram seleccionadas para o estudo pertencem às amostras C 1.1 e C 17.1. Da análise resultante da observação ao microscópio petrográfico de luz transmitida concluiu-se que o mineral dominante é o quartzo. Foi ainda identificada a presença de alguns minerais opacos. A análise daqueles minerais por microsonda electrónica indicou a presença de ilmenite, hematite e rútilo. Apesar de a difracção de raios X não ter indicado a presença de ilmenite, este mineral foi identificado nas duas amostras estudadas (Fig. 5.46). A hematite, que de acordo com os resultados do Quadro 5.13 foi identificada somente na amostra C 7.1, aparece com alguma frequência na amostra C 1.1 (Fig. 5.47). Por sua vez, o rútilo foi pontualmente identificado na amostra C 17.1 (Fig. 5.48).

As concentrações de  $\text{TiO}_2$  nas ilmenites presentes nas amostras de Cacia são um pouco superiores relativamente aos valores indicados por alguns autores (Betejtin, 1977; Deer *et al.*, 1962). Este facto pode estar associado à alteração da ilmenite que, de acordo com Deer *et al.* (1992), dá origem à formação de rútilo cristalino, facto este responsável pelo aumento dos teores de Ti.

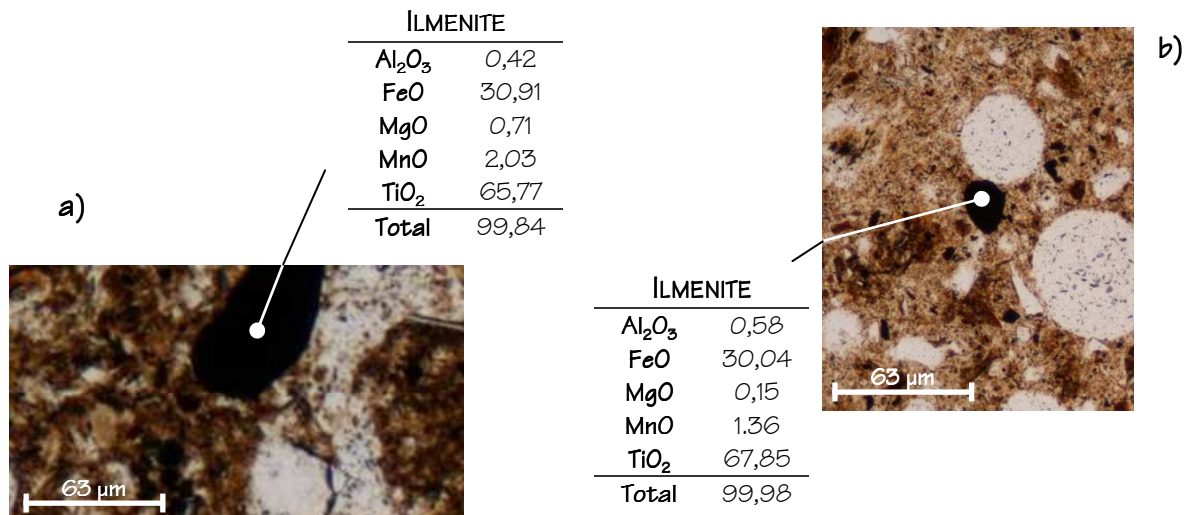


Figura 5.46 – Pormenores das amostras C 1.1 (a) e C 17.1 (b) observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

Embora em baixas concentrações, convém referir que existe algum As ligado às hematites, facto que é justificado pela elevada capacidade que os óxidos de Fe têm de adsorver As à sua superfície.

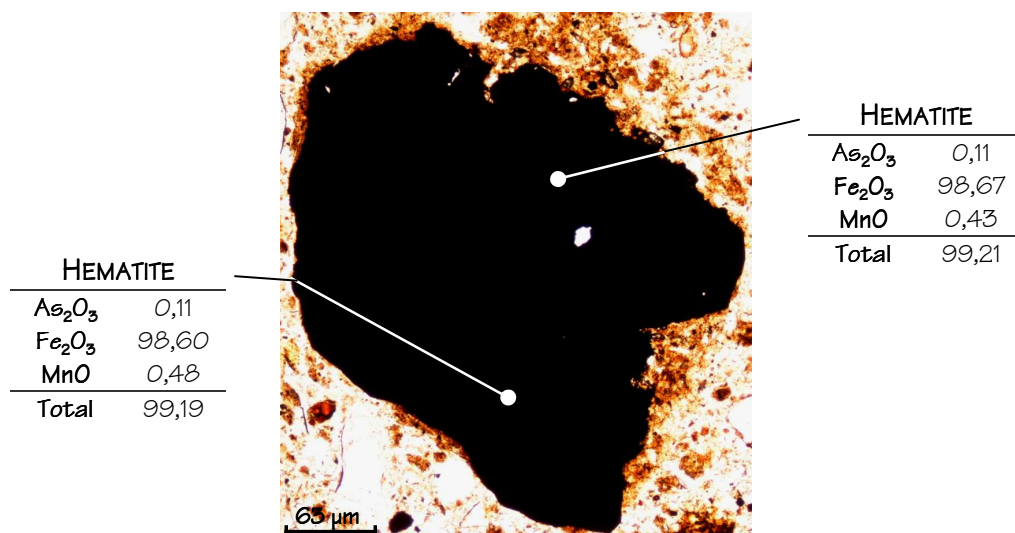


Figura 5.47 – Pormenor da amostra C 1.1 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

RÚTILO	
FeO	0,10
TiO <sub>2</sub>	98,99
Total	99,09

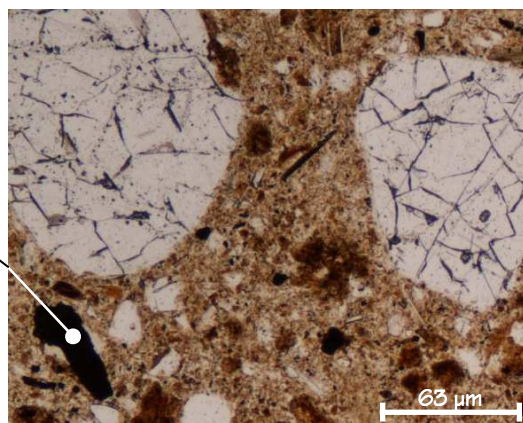


Figura 5.48 – Pormenor da amostra C 17.1 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicois paralelos) com o respectivo resumo da análise por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

### 5.3.3. Extracção Química Selectiva Sequencial

No caso de Cacia foram seleccionadas 2 amostras de solo (C 1.1 e C 17.1) com o objectivo de se identificarem as fases suporte do As, Fe e Mn, tendo sido realizado um duplicado à amostra C 17.1.

Uma vez mais, com o objectivo de se avaliarem possíveis erros associados a todo o procedimento laboratorial, os teores médios em As, Fe e Mn foram novamente calculados com base em 5 réplicas. No Quadro 5.14 podem ser observados não só os teores médios de As, Fe e Mn, calculados a partir das análises realizadas às réplicas anteriormente mencionadas, mas também os respectivos valores de RSD%.

Quadro 5.14 – Teores médios de As, Fe e Mn e respectivo RSD% para as amostras de Cacia submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.

	C 1.1	C 17.1
As (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	17 / 7,19	25 / 5,10
Fe (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	11508 / 0,75	12470 / 0,78
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	144 / 1,44	299 / 1,19

Da análise do Quadro 5.14 e da sua comparação com os teores de As, Fe e Mn apresentados no Anexo III (determinados por ICP-MS), conclui-se que não existem diferenças significativas entre estes resultados. Quanto aos valores de RSD%, os 3

elementos em causa apresentam resultados baixos, e uma vez que o cálculo destes erros está associado a possíveis falhas de procedimento laboratorial, os valores inferiores a 20% para o caso do As e a 2% para o Fe e o Mn (Ribani *et al.*, 2004) permitem afirmar que não houve erros durante a preparação física e química das amostras, nem durante a sua análise.

Nas figuras 5.49 a 5.52 apresentam-se as curvas cinéticas cumulativas de dissolução para os elementos As, Fe e Mn e as respectivas percentagens de extracção para cada etapa da sequência relativamente à amostra C 1.1. No Quadro 5.15 podem ser observados ainda os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais de As, Fe e Mn extraídos após a conclusão dos ensaios de extracção química selectiva sequencial.

Observando, de uma forma integrada, as figuras 5.49 a 5.52 e o Quadro 5.15 é possível afirmar que:

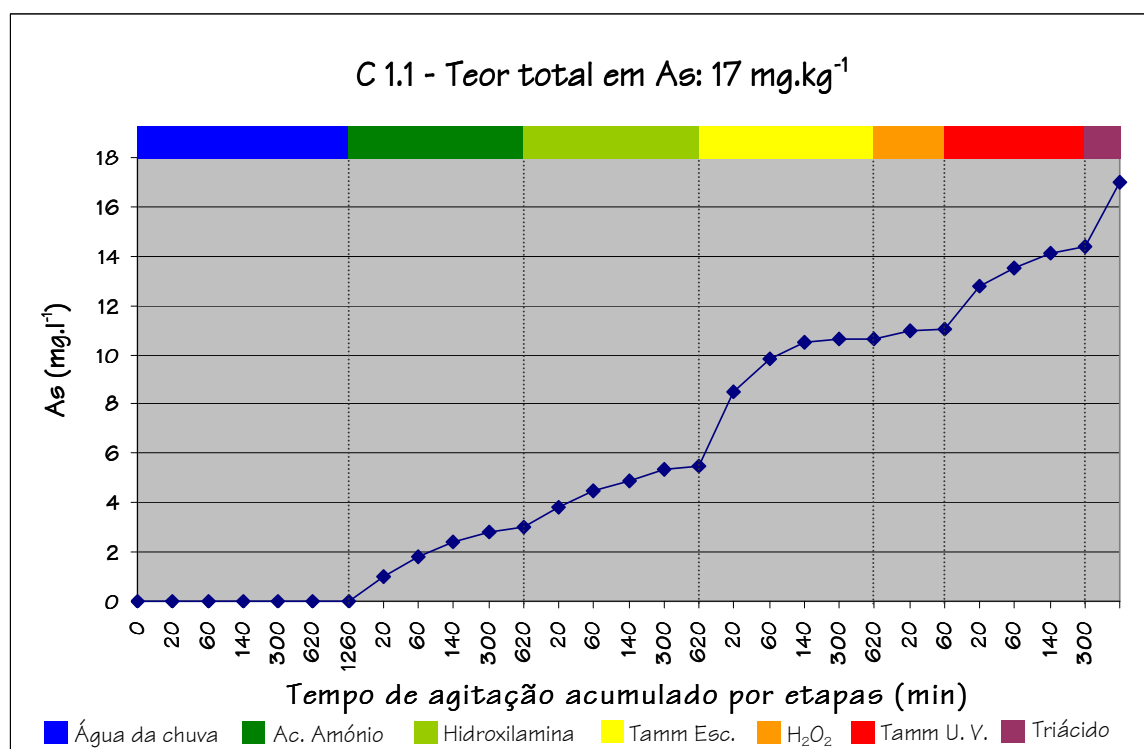


Figura 5.49 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra C 1.1.

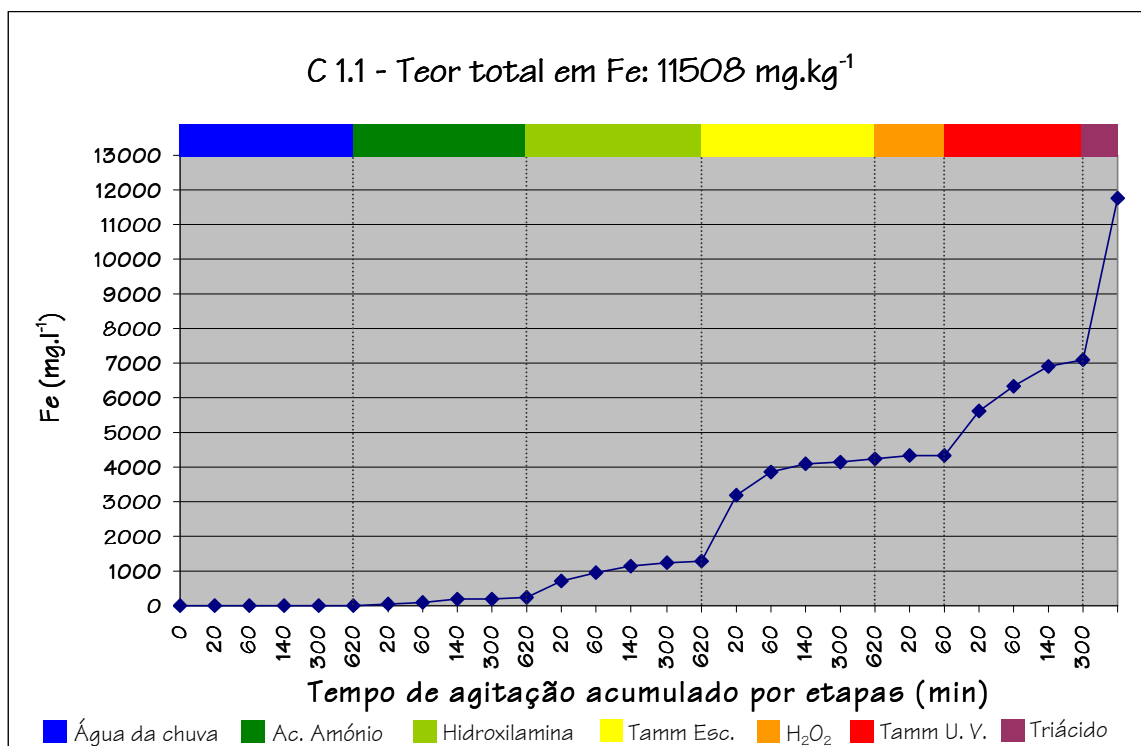


Figura 5.50 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra C 1.1.

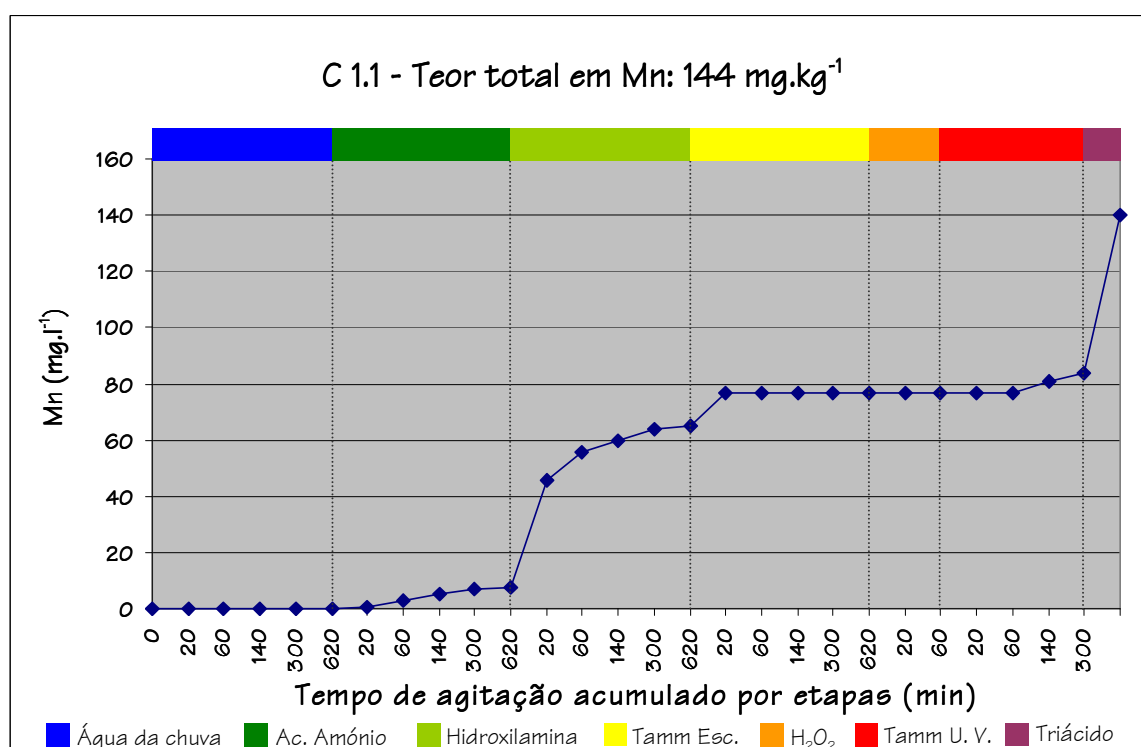


Figura 5.51 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra C 1.1.



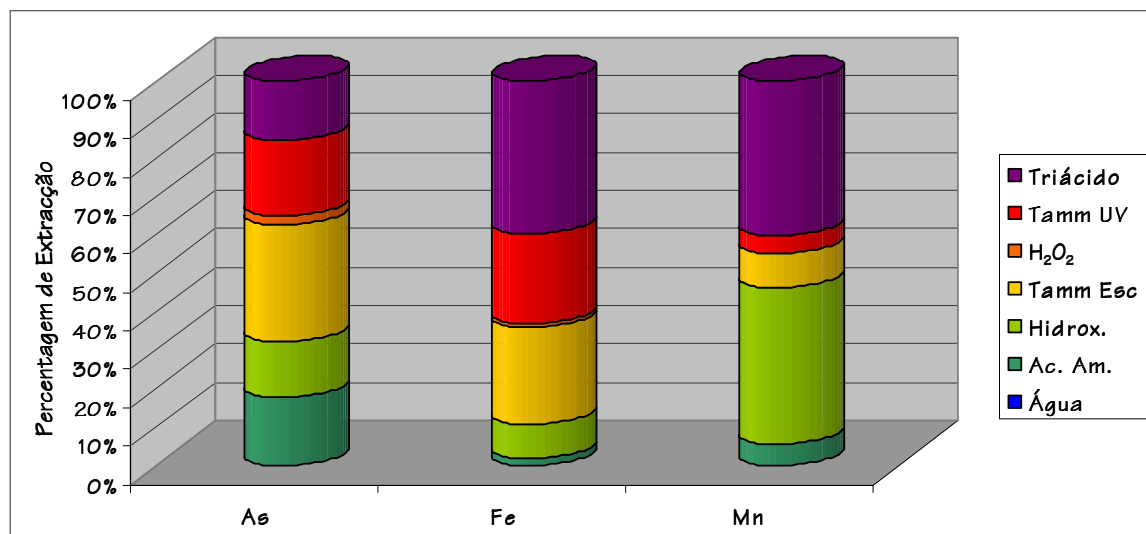


Figura 5.52 – Percentagens de extração de As, Fe e Mn para a amostra C 1.1.

Quadro 5.15 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra C 1.1.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	0,0	0	0
Acetato de amónio	3,0	216	8
Cloridrato de hidroxilamina	2,4	1052	57
Reagente de Tamm no escuro	5,2	2957	12
Peróxido de hidrogénio a 30%	0,4	93	0
Reagente de Tamm sob U. V.	3,3	2785	7
Mistura triácida	2,6	4644	56
Teor total extraído	16,9	11747	140
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	18	11508	144
Índice de fiabilidade (%)	93,9	102,1	97,2

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

- No que respeita ao As, verifica-se que a etapa em que se registou a maior percentagem de extração foi a agitação com o reagente de Tamm no escuro, onde foram extraídos cerca de 5 mg.l<sup>-1</sup> de As (30% do total). Este mesmo reagente mas sob radiação U. V. extraiu cerca de 3 mg.l<sup>-1</sup> de As, correspondendo a cerca de 20% do teor total de As existente na amostra. Relativamente aos restantes reagentes, nota-se que com excepção da água da chuva que não solubilizou As em quantidades detectáveis e do peróxido de hidrogénio a 30% que mobilizou cerca de 2% de As, todos extraíram teores de As bastante semelhantes – acetato de

amónio 18% (3 mg.l<sup>-1</sup>), cloridrato de hidroxilamina 14% (2,4 mg.l<sup>-1</sup>) e mistura triácida 15% (2,6 mg.l<sup>-1</sup>);

- Quanto ao Fe, as maiores percentagens de extracção distribuíram-se pelas etapas de agitação com reagente de Tamm na obscuridade e sob incidência de radiação U. V. e com mistura triácida. O reagente de Tamm extraiu, no primeiro caso, 2957 mg.l<sup>-1</sup> de Fe (1/4 do teor total de Fe existente na amostra C 1.1), enquanto que no segundo foram extraídos cerca de 2785 mg.l<sup>-1</sup>, a que corresponde uma percentagem de extracção de aproximadamente 24%. Já durante a decomposição com mistura triácida, a quantidade de Fe extraída ascendeu a 4644 mg.l<sup>-1</sup>, o que equivale a uma percentagem de extracção de cerca de 40%. Capaz de extrair cerca de 9% de Fe presente na amostra C 1.1, o cloridrato de hidroxilamina é, dos três reagentes iniciais da sequência, aquele que mais Fe extraiu da amostra de solo de Cacia. A extracção com água da chuva não contribuiu com teores detectáveis de Fe para a solução e o acetato de amónio e o peróxido de hidrogénio a 30% foram responsáveis por disponibilizar 216 e 93 mg.l<sup>-1</sup> de Fe, respectivamente;
- A extracção do Mn distribuiu-se essencialmente por duas etapas; a agitação com cloridrato de hidroxilamina e a decomposição com mistura triácida. No primeiro caso, a quantidade de Mn extraído foi de 57 mg.l<sup>-1</sup> (correspondendo a 41% do Mn presente na amostra em questão) e no segundo os 40% de Mn extraídos equivalem a 56 mg.l<sup>-1</sup> deste elemento postos em solução. As duas etapas envolvendo o reagente de Tamm tiveram percentagens de extracção relativamente baixas. Quando a amostra foi agitada na obscuridade, este reagente extraiu cerca de 9% de Mn (12 mg.l<sup>-1</sup>), e sob radiação U. V. o reagente de Tamm extraiu um teor de Mn ligeiramente mais baixo (7 mg.l<sup>-1</sup>). Estes resultados evidenciam a diminuta importância destas fases suporte relativamente ao Mn. Uma vez mais, a água da chuva, e também o peróxido de hidrogénio, não foi capaz de extrair teores detectáveis de Mn.

Os resultados da aplicação desta técnica à amostra C 17.1 são exibidos nas figuras 5.53 a 5.55 sob a forma das curvas cinéticas cumulativas de dissolução para As, Fe e Mn. Na figura 5.56 são apresentadas as diferentes percentagens de extracção em cada etapa para os elementos em estudo. No Quadro 5.16 visualizam-se ainda os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais de As, Fe e Mn extraídos após a conclusão da totalidade das etapas. Da observação conjugada das figuras e do quadro atrás mencionados, é possível afirmar que:

- No caso do As, as duas curvas cinéticas cumulativas evoluem de forma semelhante e por este motivo os comentários tecidos referir-se-ão somente à amostra C 17.1. Houve um domínio de extracção para as etapas relativas ao reagente de Tamm no escuro (25% - 6,1 mg.l<sup>-1</sup> de As) e sob radiação U. V. (28% - 6,8 mg.l<sup>-1</sup> de As), perfazendo 53% de extracção do teor total de As. Também nos casos de extracção com acetato de amónio e com mistura triácida foi possível verificar que os teores de As em solução foram significativos, embora mais baixos do que para o reagente de Tamm. Assim, o acetato de amónio extraiu aproximadamente 4 mg.l<sup>-1</sup> de As (uma percentagem de extracção de 14%), enquanto que a mistura triácida foi responsável por extrair 5,0 mg.l<sup>-1</sup> de As (o que significa que 21% do As total existente neste solo foi extraído nesta etapa). As agitações com cloridrato de hidroxilamina e com peróxido de hidrogénio a 30% tiveram um contributo significativamente mais baixo no que respeita à dissolução de As (no primeiro caso foram extraídos 2,1 mg.l<sup>-1</sup> de As, enquanto que no segundo o teor de As extraído foi de cerca de 1 mg.l<sup>-1</sup>). A agitação com água da chuva não foi capaz de extrair qualquer teor detectável de As;
- A sobreposição das curvas cinéticas cumulativas é quase total para o caso do Fe. As etapas mais fortes em termos de disponibilização deste metal para a solução foram as agitações com o reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U. V. e com mistura triácida. Este último reagente foi aquele que apresentou a maior percentagem de extracção, equivalendo a 42% (5309 mg.l<sup>-1</sup>) do teor total de Fe existente na amostra C 17.1. Com cerca de 26 e 23% de extracção, o reagente de

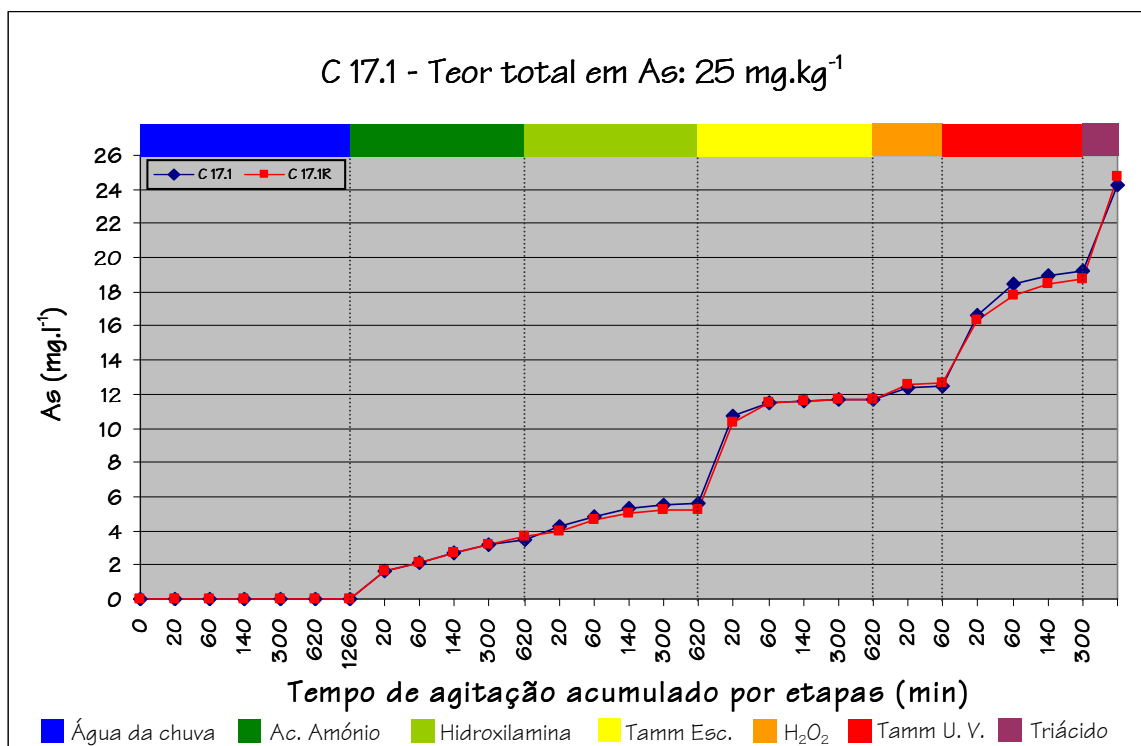


Figura 5.53 – Curvas cinéticas cumulativas do As para as amostras C 17.1 e C 17.1R.

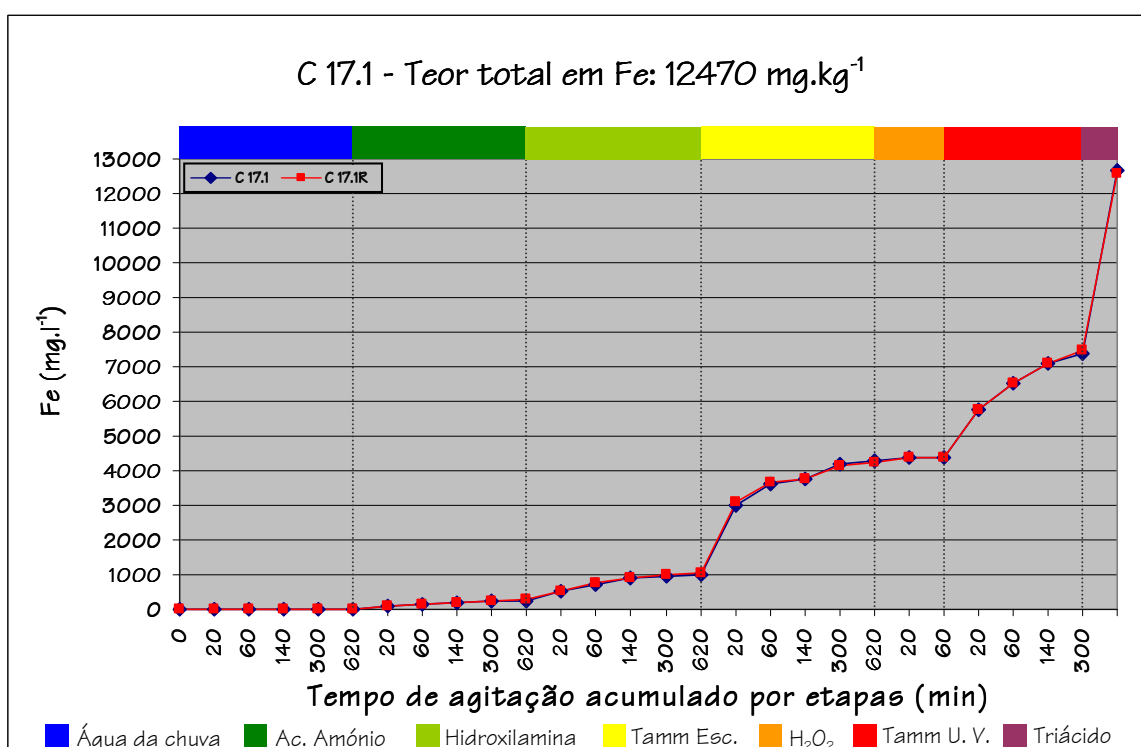
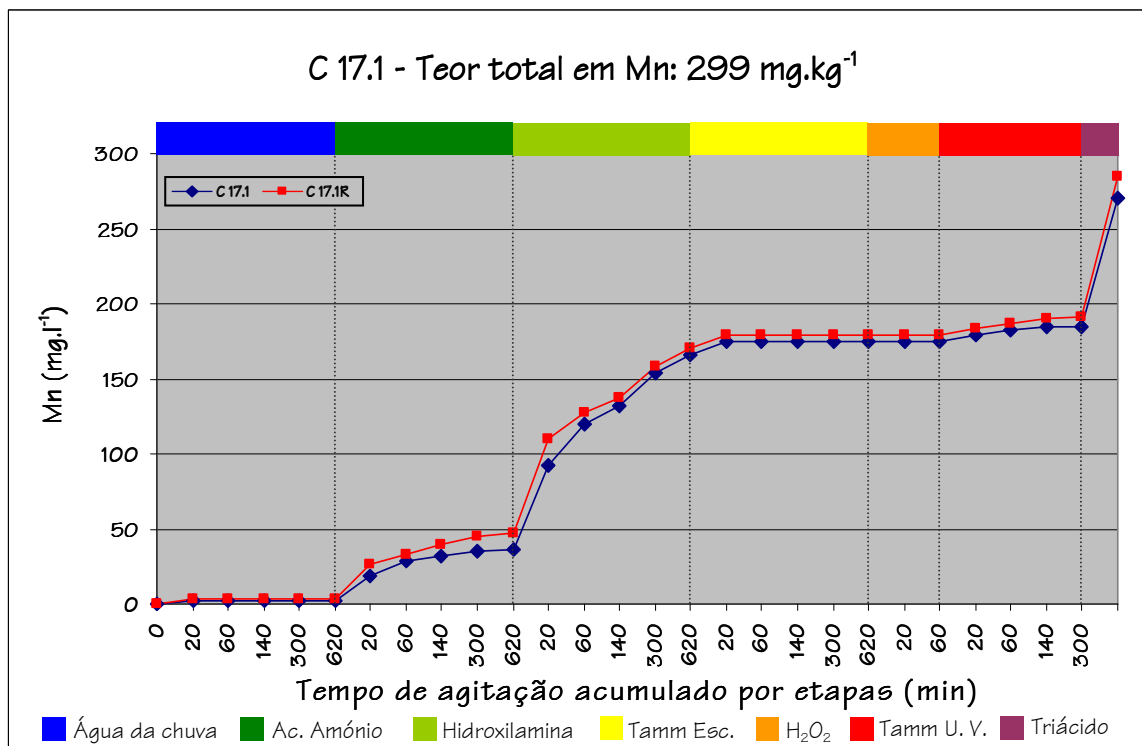


Figura 5.54 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras C 17.1 e C 17.1R.



Quadro 5.16 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras C 17.1 e C 17.1R.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	0 / 0	0 / 0	0 / 0
Acetato de amónio	3,5 / 3,7	239 / 273	34 / 44
Cloridrato de hidroxilamina	2,1 / 1,6	770 / 772	132 / 126
Reagente de Tamm no escuro	6,1 / 6,4	3283 / 3204	9 / 10
Peróxido de hidrogénio a 30%	0,7 / 1,0	107 / 118	0 / 0
Reagente de Tamm sob U. V.	6,8 / 6,0	2969 / 3088	9 / 11
Mistura triácida	5,0 / 6,0	5309 / 5135	89 / 94
Teor total extraído	24,2 / 24,7	12677 / 12590	273 / 285
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	25	12470	299
Índice de fiabilidade (%)	96,8 / 98,8	101,7 / 101,0	91,3 / 95,3

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

mg.l<sup>-1</sup> (1%). Tal como para o As, a agitação com água da chuva não extraiu qualquer teor detectável em Fe;

- Relativamente às curvas cinéticas cumulativas de dissolução das amostras C 17.1 e C 17.1R, verifica-se que a segunda apresenta sempre valores um pouco mais elevados. A excepção é verificada na agitação com água da chuva, onde não foram extraídos teores detectáveis de Mn. Para este elemento houve novamente 3 etapas que se destacaram, sendo a mais importante a extracção com cloridrato de hidroxilamina (extraiu 132 mg.l<sup>-1</sup> de Mn – 48%). A decomposição com a mistura triácida foi capaz de extrair 86 mg.l<sup>-1</sup> de Mn num total de 299 mg.l<sup>-1</sup>, totalizando uma percentagem de extracção de aproximadamente 33%. Já a agitação com acetato de amónio extraiu 12% de Mn, o que corresponde a um teor de Mn em solução de 34 mg.l<sup>-1</sup>. Quanto agitado na obscuridade e sob a incidência de radiação U. V., o reagente de Tamm foi responsável por extrair cerca de 3% do teor total de Mn em cada etapa. Uma vez mais a agitação com água da chuva não extraiu teores detectáveis de Mn, tal como o peróxido de hidrogénio a 30%.

## Síntese Interpretativa

Durante as 7 etapas que constituem a extracção química selectiva sequencial, verificou-se que o comportamento do As nas 2 amostras de Cacia foi idêntico (Fig. 5.57).

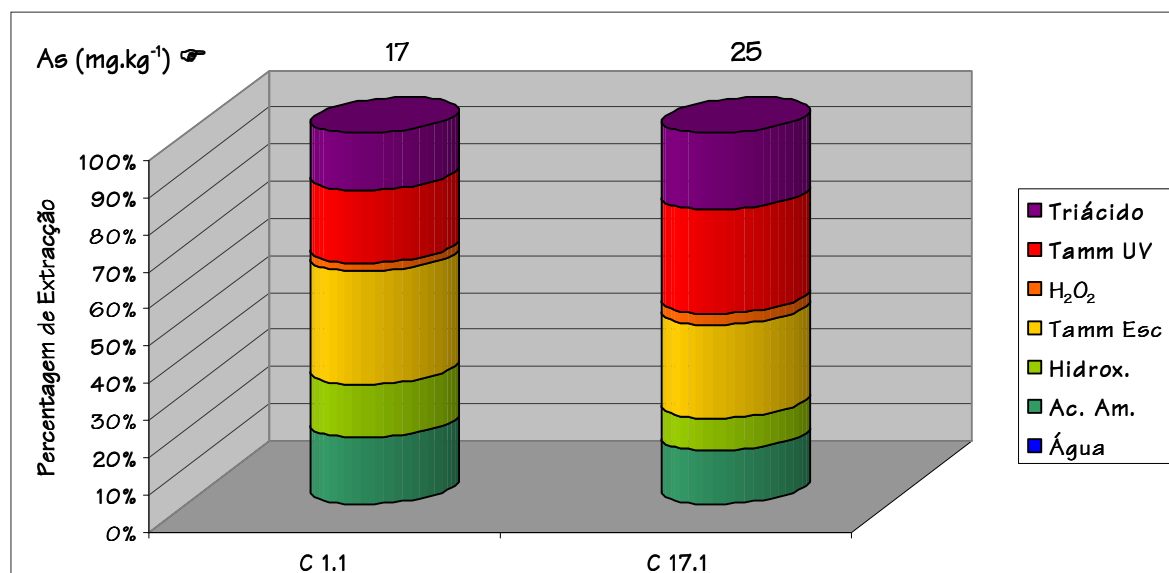


Figura 5.57 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Cacia.

Os resultados obtidos permitem concluir que o As está associado a uma variedade de fases mineralógicas, mas a maior parte deste metalóide está associado aos óxidos de Fe amorfos e cristalinos (em ambas as amostras as maiores percentagens de extracção verificaram-se quando da agitação com reagente de Tamm no escuro – 31 e 20% – e sob radiação U. V – 25 e 28% – para as amostras C 1.1 e C 17.1, respectivamente). No caso dos óxidos de Fe cristalinos, verifica-se que a análise por microsonda electrónica permitiu a observação de hematite com algum teor em As. Existe também As associado a fases mais lábeis (aos catiões de troca, uma vez que a agitação com acetato de amónio devolveu percentagens de extracção entre 14 e 18%) e a fases mais resistentes (ao resíduo silicatado, pois a agitação com mistura triácida foi capaz de dissolver entre 15 e 21% do As existente nas duas amostras em estudo). Novamente a presença de minerais de argila pode estar associada à extracção de As durante a agitação com acetato de amónio. Há também As associado aos óxidos de Mn e aos sulfuretos e/ou matéria orgânica, onde a maior contribuição provém dos primeiros. Apesar de não terem sido

observados/identificados sulfuretos durante o estudo com microsonda electrónica, um estudo realizado Rocha & Gomes (1993) mostrou que a pirite (eventualmente com As) pode estar presente como mineral acessório. De referir ainda que pelo facto de serem solos, a matéria orgânica poderá ter um papel importante na retenção de As, pelo que os teores de As extraídos poderão estar associados à matéria orgânica. Não existe As em quantidades detectáveis associado a fases mineralógicas hidrossolúveis.

A sobreposição das curvas cumulativas da amostra C 17.1 e do seu duplicado, bem como os resultados dos índices de fiabilidade, demonstram que para este tipo de amostras a sequência e os reagentes utilizados foram apropriados, não tendo havido também erros de procedimento laboratorial e/ou análise. Tal como para os casos de Vila Flor e Baião, a análise de brancos demonstrou a ausência de contaminação intra-laboratório. Os valores de RSD% foram de 0,86% (C 1.1) e 4,09% (C 17.1).

A figura 5.58 representa as diferentes percentagens de extracção do Fe durante as etapas da extracção química selectiva sequencial aplicada às amostras de Cacia.

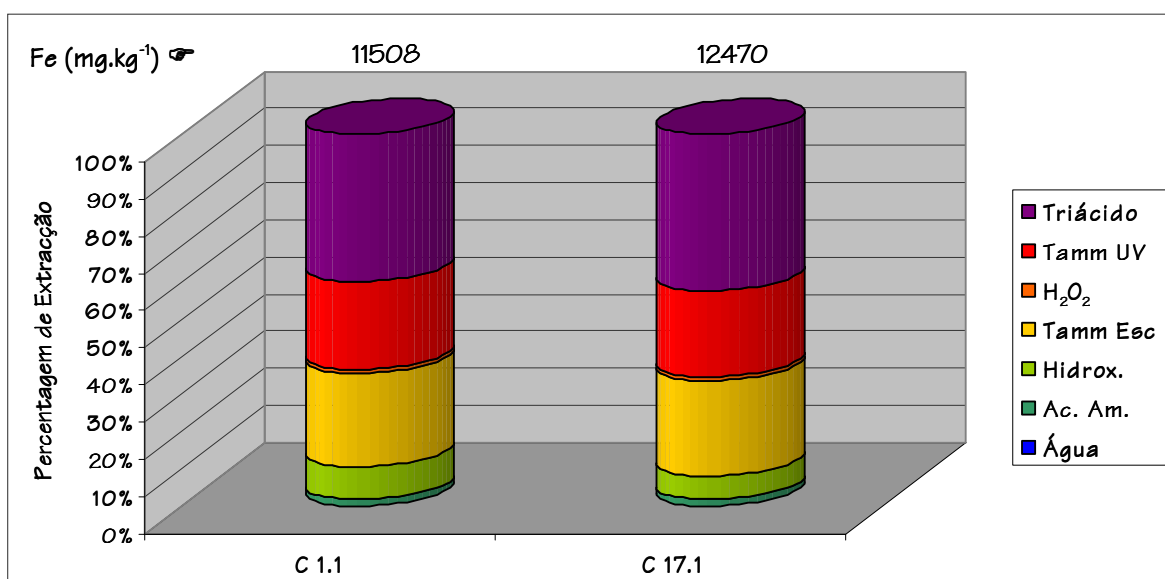


Figura 5.58 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Cacia.

Da observação da figura 5.58 ressalta a forte semelhança no que respeita às percentagens de Fe extraídas em cada etapa. A conjugação de todos os resultados obtidos permite afirmar que há 3 importantes fases suporte deste elemento, que como



seria expectável são o resíduo silicatado e os óxidos e sulfuretos mais resistentes (extracção com mistura triácida), os óxidos de Fe amorfos (extracção com reagente de Tamm no escuro) e os óxidos de Fe cristalinos (extracção com reagente de Tamm sob radiação U. V.). Relembrando os resultados da análise por microsonda electrónica e difracção de raios X, a presença de ilmenite pode ser pode explicar os teores de Fe obtidos na última etapa, mesmo que este mineral seja só parcialmente decomposto com a mistura triácida. Para além deste mineral, foi também detectada a presença de ilite que pode ter contribuído também para os teores de Fe associados ao resíduo silicatado. Também previsível era a extracção de teores significativos de Fe quando da agitação com reagente de Tamm na sob radiação U. V. Mais uma vez, existe concordância entre os resultados originados pela extracção química selectiva sequencial e a microsonda electrónica. A hematite está presente nos solos de Cacia, o que indica que o Fe mobilizado quando da agitação com reagente de Tamm sob radiação U. V tem origem neste mineral. Há ainda Fe associado aos catiões de troca (cerca de 2% do Fe total de ambas as amostras) e aos óxidos de Mn (entre 6 e 8%). A agitação com peróxido de hidrogénio a 30% teve uma contribuição diminuta – inferior a 1%, o que significa que existe muito pouco Fe associado aos sulfuretos e/ou à matéria orgânica. Tal como foi observado para o As, o Fe não está associado às fases hidrossolúveis em quantidades detectáveis.

A sobreposição quase total das curvas cinéticas cumulativas de dissolução para a amostra C 17.1 e respectivo duplicado e os índices de fiabilidade em torno de 100% para ambas as amostras demonstram, mais uma vez, a ausência de erros de procedimento e/ou análise e a correcta selecção dos reagentes para a extracção do Fe nos solos de Cacia. Os brancos com valores de análises abaixo do limite de detecção (ou zero) e os valores de RSD% com um máximo de 1,03% corroboram o que foi dito anteriormente e demonstram boa repetitividade das análises.

As percentagens de extracção do Mn calculadas para as amostras de Cacia seleccionadas para este estudo estão indicadas na figura 5.59.

A primeira conclusão a retirar da análise dos resultados obtidos é que também para este elemento existe uma concordância entre a amostra C 17.1 e o seu duplicado no

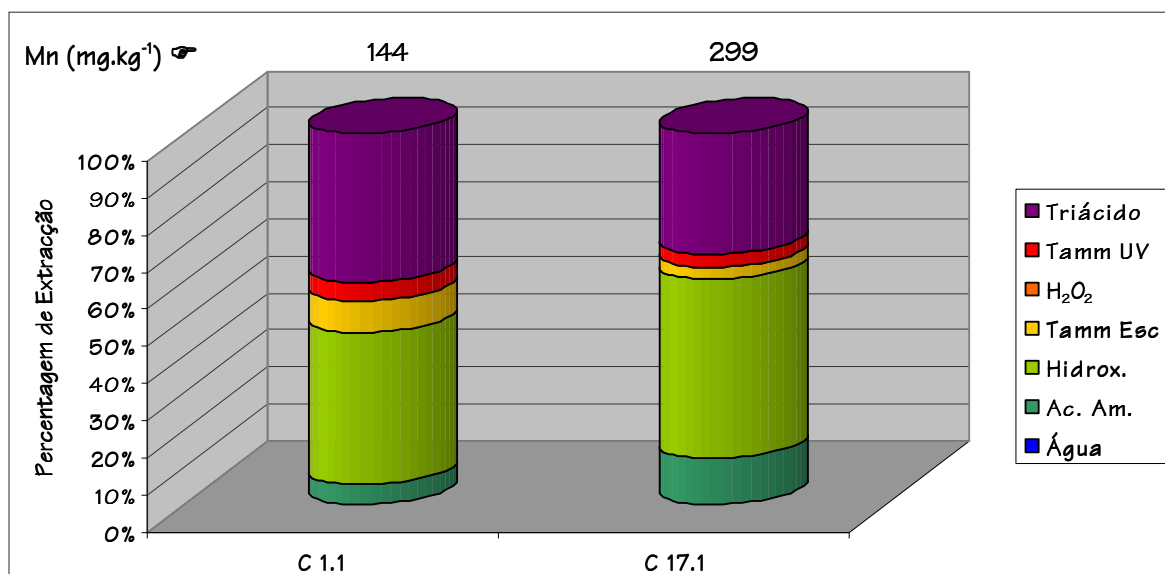


Figura 5.59 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Cacia.

que respeita às percentagens de extracção de Mn em todas as etapas. O Mn está fundamentalmente associado aos óxidos de Mn e ao resíduo silicatado. No primeiro caso, as percentagens de extracção foram de 41 e 48% e os resultados da microsonda electrónica não identificaram minerais pertencentes a este grupo. No segundo caso a presença de ilmenite com Mn na sua composição pode ser responsável pelo teor de Mn extraído pela mistura triácida. Tal como para as amostras de Vila Flor e Baião, a formação da solução sólida da ilmenite com a *geikielite* e a pirofanite é responsável pelas maiores ou menores concentrações de Mn em solução. As agitações com o reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U. V. evidenciaram também que algum Mn está associado aos óxidos de Fe amorfos (entre 3 e 9%) e aos óxidos de Fe cristalinos (entre 3 e 5%). Em ambas as amostras estudadas, a água da chuva e o peróxido de hidrogénio a 30% foram os únicos reagentes incapazes de extrair teores detectáveis Mn, o que significa que este metal não está associado nem a fases mineralógicas hidrossolúveis, nem a sulfuretos e/ou matéria orgânica.

Também para o caso do Mn as análises dos brancos e os valores de RSD%, encontram-se, respectivamente, abaixo do limite de detecção ou são nulos e nunca ultrapassaram 1,66%. Os índices de fiabilidade para o Mn variaram entre 91,3 e 97,0%.

## 5.4. Aveiro – Mamodeiro

### 5.4.1. Difracção de Raios X

Os resultados por difracção de raios X das amostras representativas de Mamodeiro revelaram a presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), feldspatos potássicos e filossilicatos. O quartzo apresenta percentagens relativas que variam entre 60% e 83%. Para os feldspatos potássicos e os filossilicatos, as percentagens relativas dos primeiros variam entre 3 e 26%, enquanto que as dos segundos variam entre 4 e 24%. Incluídos no grupo dos filossilicatos, os minerais de argila identificados foram a illite  $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]]$ , a caulinite  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , a esmectite  $[(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$  e interstratificados illite/esmectite. A illite e a caulinite estão presentes em todas as amostras e as percentagens relativas variam entre 15 e 56% e entre 39 e 84%, respectivamente. A esmectite, por sua vez, foi identificada nas amostras M 2 (3%), M 5 (6%), M 9 (2%) e M 14 (1%), enquanto que os interstratificados foram identificados nas amostras M 5, M 9 e M 11 com percentagens relativas de 5, 2 e 25%, respectivamente.

As plagioclases, a associação heulandite/clinoptilolite  $[(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} - 12\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} - 12\text{H}_2\text{O}]$ , a calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) e a anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ) estão regularmente presentes no grupo de amostras de sedimento analisadas por difracção de raios X. As plagioclases nunca apresentam percentagens relativas acima dos 2%, o mesmo sucedendo com a associação heulandite/clinoptilolite e a calcite. A amostra M 10 é uma excepção, já que apresenta uma percentagem relativa de calcite de 10%. O mineral anidrite apresenta também percentagens relativas baixas, mas um pouco superiores às dos minerais anteriores (valores entre 1 e 4%).

O resumo da análise de difracção de raios X referente às amostras de Mamodeiro é dado pelo Quadro 5.17.

Quadro 5.17 – Minerais identificados pela difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de sedimento de Mamodeiro.

	M 2	M 4	M 5	M 6	M 9	M 10	M 11	M 14
Anidrite (%)	3	4	4	-	-	-	4	1
Calcite (%)	-	2	-	-	-	10	-	1
Feldspatos K (%)	14	9	19	4	13	3	26	6
Filossilicatos (%)	8	21	10	24	11	4	8	19
Caulinite (%)	48	56	52	83	39	82	58	84
Esmectite (%)	3	-	6	-	2	-	-	1
Illite (%)	49	44	37	17	56	18	16	15
Illite/Esmectite (%)	-	-	5	-	2	-	25	-
Heuland./Clinopt. (%)	2	1	2	-	1	-	2	-
Plagioclases (%)	2	2	-	1	2	-	-	1
Quartzo (%)	71	61	65	71	73	83	60	72

Nota: o hífen indica que o mineral não foi identificado devido à sua inexistência ou à baixa concentração.

## 5.4.2. Microsonda Electrónica

Apesar dos resultados por difracção de raios X não referirem a presença de minerais opacos, a observação das amostras M 6 e M 10 ao microscópio petrográfico de luz transmitida revelou a presença, se bem que escassa, de alguns minerais com aquela característica óptica. A análise por microsonda electrónica permitiu concluir que esses minerais opacos são ilmenite (Fig. 5.60).

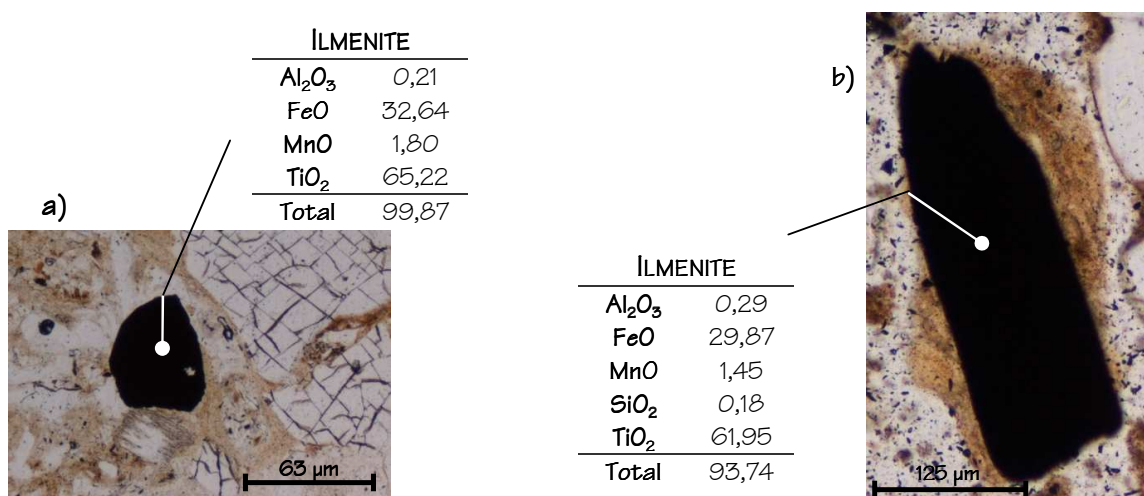


Figura 5.60 – Pormenores das amostras M 6 (a) e M 10 (b) observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

Os resultados da análise por microsonda electrónica da ilmenite da amostra M 10 (Fig. 5.60 b) indicam um fecho da análise bastante inferior a 100% para o mineral em questão. A figura 5.61 apresenta uma imagem de electrões retrodifundidos da mesma ilmenite onde se pode observar que esta apresenta um aspecto muito irregular. Essa irregularidade pode estar associada à alteração do mineral, que pode ser responsável pela dificuldade de análise de um ponto com uma superfície apropriada. O feixe da microsonda electrónica poderá ter incidido noutro mineral, justificando-se assim o mau resultado no fecho da análise bem como a presença de algum Si.

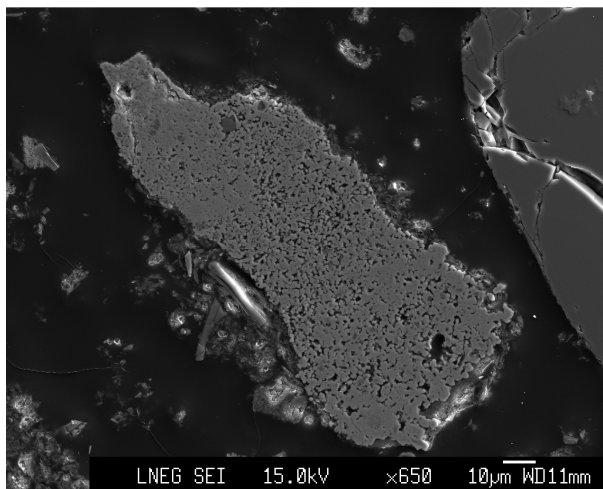


Figura 5.61 – Imagem de electrões retrodifundidos da ilmenite representada na figura 5.60b.

### 5.4.3. Extracção Química Selectiva Sequencial

Em Mamodeiro, tal como para Cacia, foram seleccionadas 2 amostras (M 6 e M 10) para serem submetidas a este ensaio. Os elementos analisados em cada etapa foram, invariavelmente, As, Fe e Mn e o duplicado foi realizado na amostra M 10.

Os teores médios naqueles elementos, calculados com base em 5 réplicas realizadas a cada uma das amostras, podem ser observados no Quadro 5.18, onde se indica também a precisão analítica da análise de cada elemento dada pelo valor de RSD%.

**Quadro 5.18 – Teores médios de As, Fe e Mn e respectivo RSD% para as amostras de Mamodeiro submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.**

	M 6	M 10
As (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	8,8 / 3,94	9,8 / 5,03
Fe (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	4217 / 1,95	2684 / 1,96
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	8,1 / 2,17	16,2 / 1,44

Observando conjugadamente os teores de As, Fe e Mn exibidos no Quadro 5.18 com aqueles apresentados no Anexo III, conclui-se que, uma vez mais, existe uma grande semelhança entre eles. Relativamente aos valores de RSD%, os valores referentes às análises de As variaram entre 3,94 e 5,03, valores que são inferiores a 20%. Ribani *et al.* (2004) consideram este valor como o limite superior para se atingir precisão analítica. O mesmo se verifica relativamente ao Fe, mas agora nunca superando os 2%, valor que os mesmos autores consideram como patamar máximo para elementos maiores. No caso do Mn, os valores calculados variaram entre 2,17 e 1,44%. Considerando o limite máximo para RSD% igual ao do Fe, verifica-se que o erro associado à precisão analítica do Mn na amostra M 6 supera ligeiramente (em 0,17%) o valor máximo proposto, mas, não obstante, considerou-se que os resultados obtidos foram precisos.

Nas figuras 5.62 a 5.65 podem observam-se as curvas cinéticas cumulativas de dissolução de As, Fe e Mn associadas aos diferentes reagentes no que respeita à amostra M 6. No Quadro 5.19 observam-se, também para a mesma amostra e os mesmos elementos, os teores totais extraídos em cada etapa, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas.

Da análise das figuras 5.62 a 5.65 e do Quadro 5.19 é possível afirmar que:

- No que respeita ao As, as maiores percentagens de extracção foram registadas nas etapas correspondentes às agitações com reagente de Tamm no escuro e sob radiação U. V. e na decomposição com mistura triácida: 2,7 mg.l<sup>-1</sup> de As (cerca de 27% de extracção) para o reagente de Tamm em cada uma das suas duas etapas e 3,0 mg.l<sup>-1</sup> deste mesmo elemento (aproximadamente 30% de extracção) para a mistura triácida. Os resultados obtidos entre a agitação com acetato de amónio e cloridrato de hidroxilamina não são muito distintos, verificando-se que o primeiro reagente extraiu 0,9 mg.l<sup>-1</sup> de As e o segundo 0,8 mg.l<sup>-1</sup> do elemento em questão, o que corresponde a percentagens de extracção de 9 e 8%, respectivamente. As extracções com água da chuva e peróxido de hidrogénio a 30% não extraíram teores de As detectáveis para a solução.

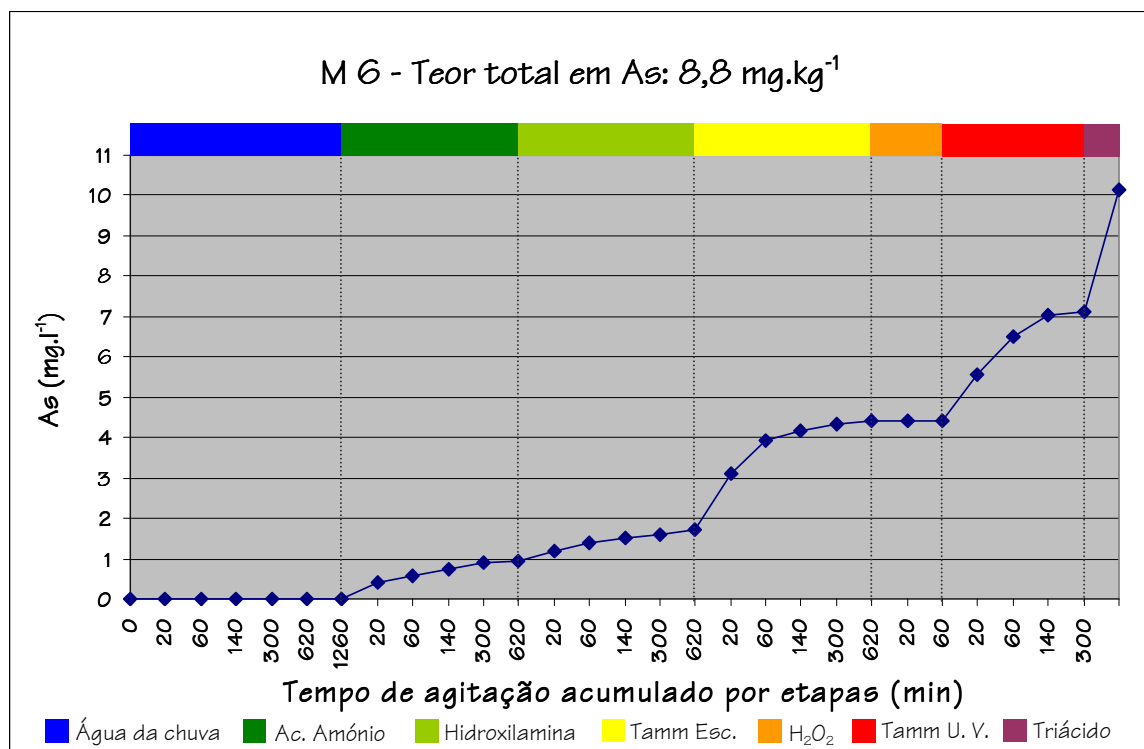


Figura 5.62 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra M 6.

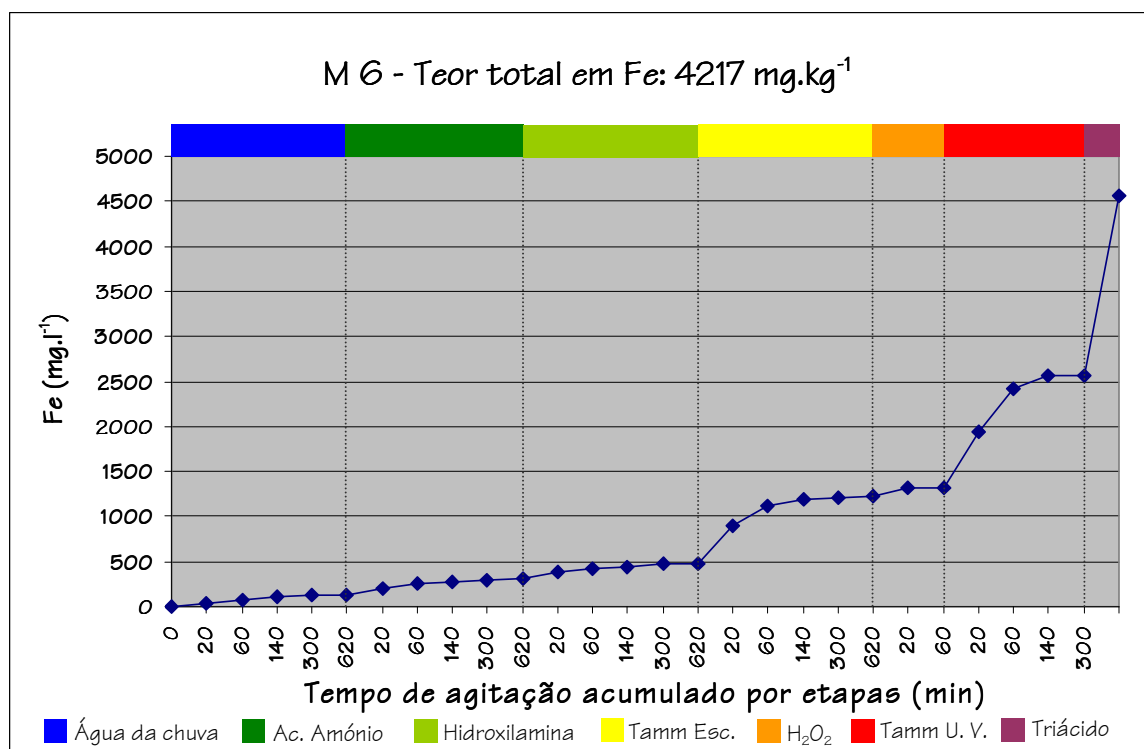


Figura 5.63 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra M 6.

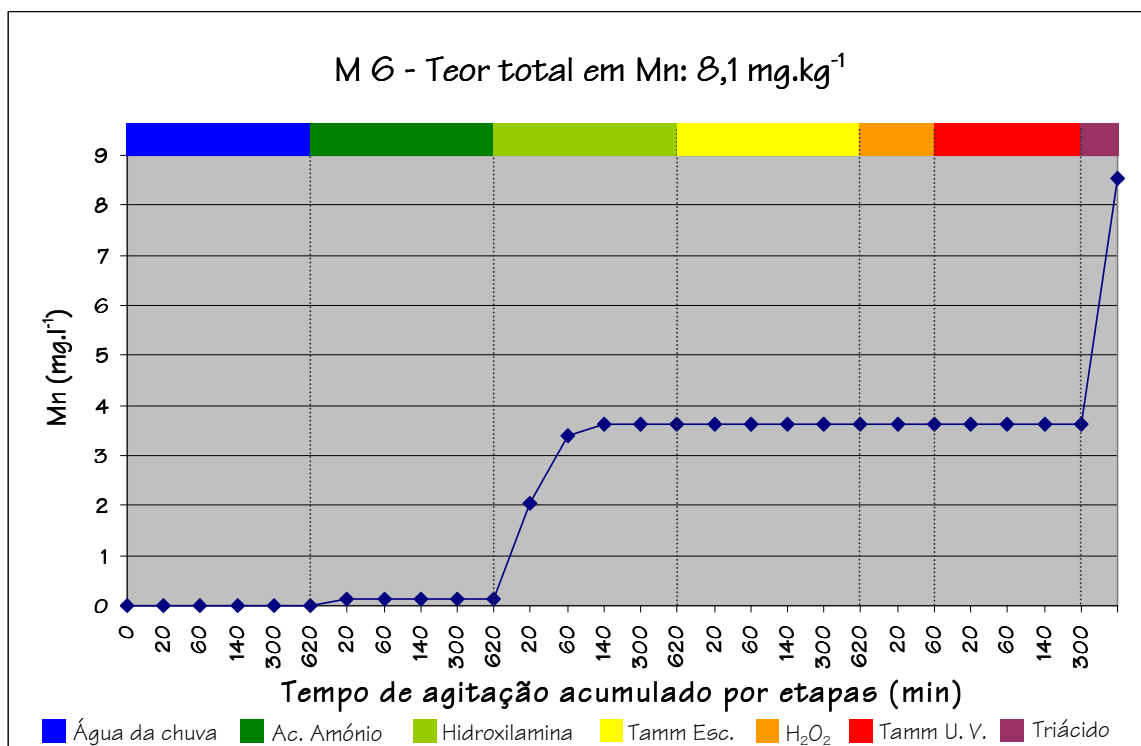


Figura 5.64 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra M 6.

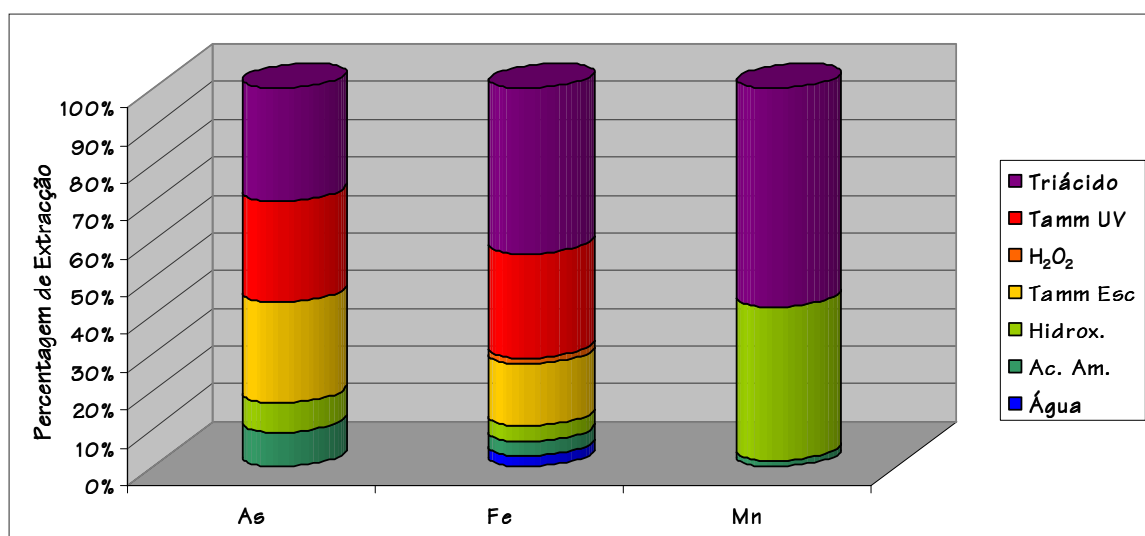


Figura 5.65 – Percentagens de extração de As, Fe e Mn para a amostra M 6.

- O Fe apresenta um comportamento muito semelhante ao do As, ou seja, as maiores percentagens de extração foram obtidas quando se agitou a amostra M 6 com o reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U. V. e com a mistura triácida. Para os dois primeiros casos, as quantidades de Fe extraídas do



Quadro 5.19 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para a amostra M 6.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	0	129	0
Acetato de amónio	0,9	175	0,1
Cloridrato de hidroxilamina	0,8	180	3,5
Reagente de Tamm no escuro	2,7	750	0
Peróxido de hidrogénio a 30%	0	77	0
Reagente de Tamm sob U. V.	2,7	1258	0
Mistura triácida	3,0	1989	4,9
Teor total extraído	10,1	4558	8,5
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	8,8	4217	8,1
Índice de fiabilidade (%)	114,8	108,1	105,2

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

sedimento foram de 750 e 1258 mg.l<sup>-1</sup> (equivalendo a percentagens de extracção de 16 e 28%), enquanto que na última etapa foram extraídos cerca de 44% do teor total de Fe existente (1989 mg.l<sup>-1</sup> extraídos de um total de 4558 mg.l<sup>-1</sup>). Apesar da semelhança de comportamentos entre o As e o Fe, verifica-se que no caso do Fe foram extraídos 129 mg.l<sup>-1</sup> de Fe durante a agitação com água da chuva. Os ensaios realizados com acetato de amónio e cloridrato de hidroxilamina extraíram 175 mg.l<sup>-1</sup> e 180 mg.l<sup>-1</sup> de Fe para a solução, respectivamente (correspondendo a uma extracção de sensivelmente 4% em cada uma das etapas). Para estas 3 primeiras etapas, a diferenciação entre cada patamar é muito ténue. Finalmente, a agitação com peróxido de hidrogénio a 30% foi responsável por extrair apenas 77 mg.l<sup>-1</sup> do teor total de Fe (cerca de 2%);

- Tendo em consideração os resultados do Fe e As, verifica-se que as percentagens de extracção para o Mn são bastante distintas. A extracção deste metal distribui-se basicamente por 2 etapas; as agitações com cloridrato de hidroxilamina e com mistura triácida. Para o reagente mais fraco, o teor de Mn extraído atingiu os 3,47 mg.l<sup>-1</sup> (41% do total), enquanto que para o reagente mais forte a capacidade extração foi um pouco maior, já que foram extraídos 4,92 mg.l<sup>-1</sup> de Mn (representando uma solubilização de 58% do Mn disponível na amostra

agora em estudo). A agitação com acetato de amónio apresentou uma contribuição muito baixa, somente 0,14 mg.l<sup>-1</sup>.

As curvas cinéticas cumulativas de dissolução de As, Fe e Mn referentes à amostra M 10 e respectivo duplicado (M 10R) podem ser observadas nas figuras 5.66 a 5.69. No Quadro 5.20 observam-se os teores totais extraídos em cada etapa, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas para os mesmos elementos e a mesma amostra.

A análise conjunta das figuras 5.66 a 5.69 e do Quadro 5.20 permite constatar que:

- O As é um elemento cuja extracção se distribuiu por 5 etapas. De um modo geral as curvas cinéticas cumulativas relativas às amostras M 10 e o seu duplicado (M 10R) evoluem de forma semelhante, verificando-se um pequeno desfasamento nas etapas Tamm no escuro e peróxido de hidrogénio a 30% e que pode ser imputado à maior ou menor representatividade das fases suporte na amostra. No entanto, essa diferença foi considerada normal, pelo que os comentários tecidos incidirão

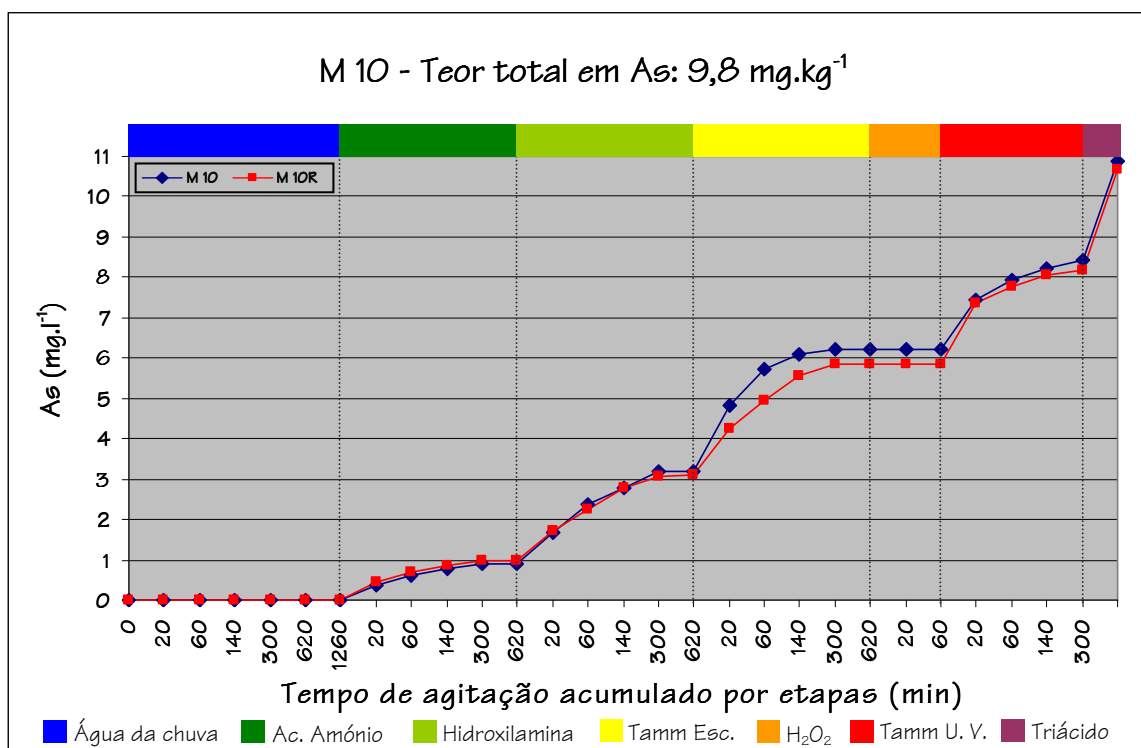


Figura 5.66 – Curvas cinética cumulativas do As para as amostras M 10 e M 10R.

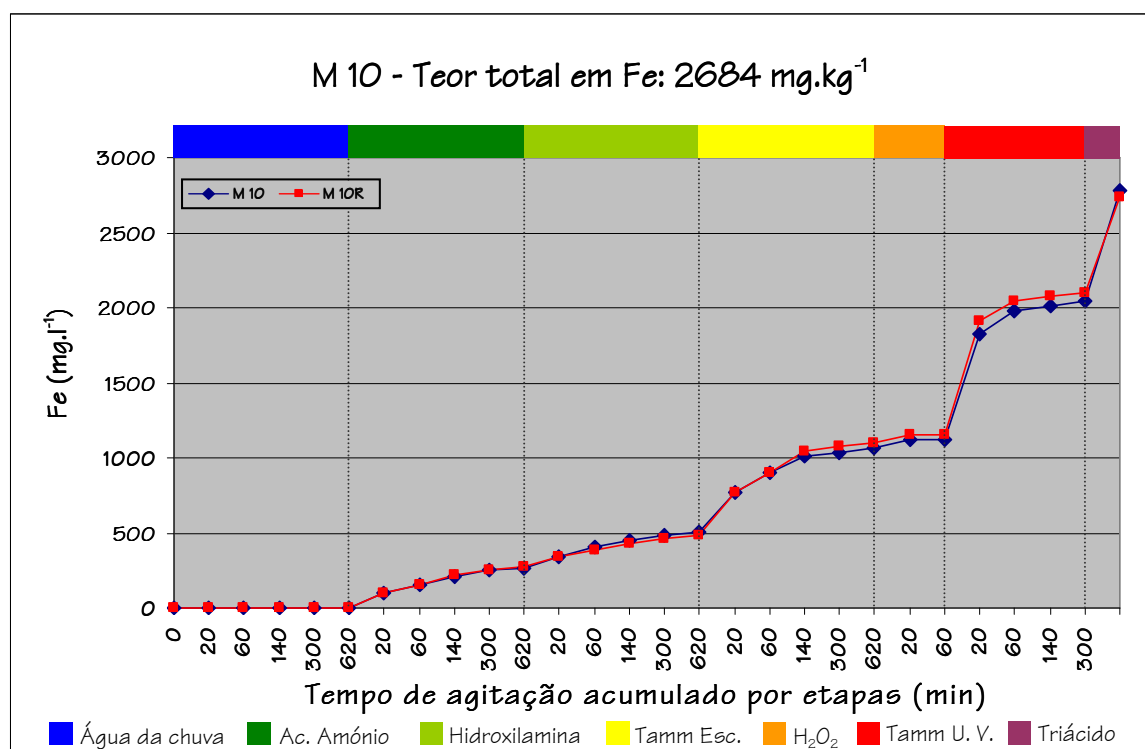


Figura 5.67 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras M 10 e M 10R.

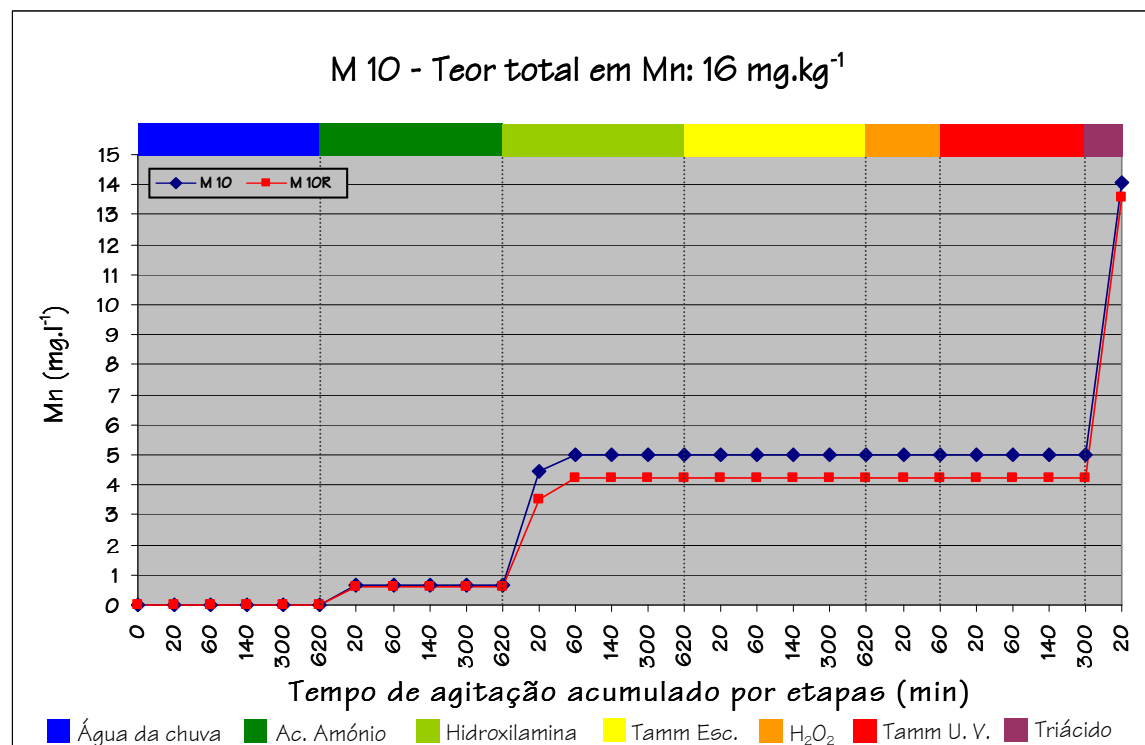


Figura 5.68 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras M 10 e M 10R.

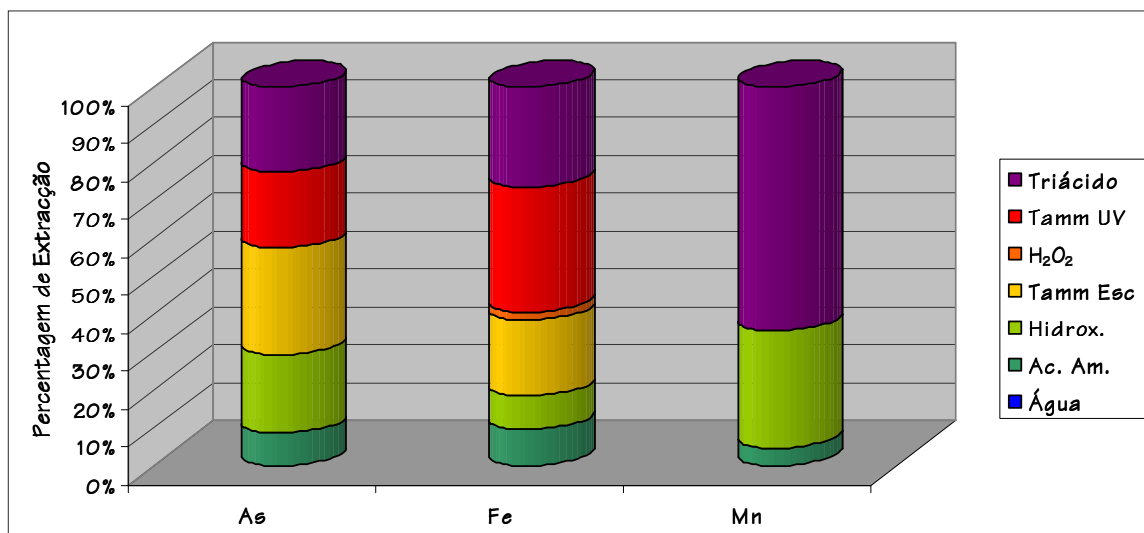


Figura 5.69 – Percentagens de extração de As, Fe e Mn para a amostra M 10.

Quadro 5.20 – Teores de As, Fe e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras M 10 e M 10R.

	As	Fe	Mn
Água da chuva	0 / 0	0 / 0	0 / 0
Acetato de amónio	0,9 / 1,0	267 / 277	0,7 / 0,9
Cloridrato de hidroxilamina	2,3 / 2,1	241 / 203	4,4 / 3,6
Reagente de Tamm no escuro	3,1 / 2,7	553 / 622	0 / 0
Peróxido de hidrogénio a 30%	0 / 0	63 / 51	0 / 0
Reagente de Tamm sob U. V.	2,2 / 2,3	918 / 945	0 / 0
Mistura triácida	2,4 / 2,5	733 / 643	9,1 / 9,4
Teor total extraído	10,9 / 10,6	2775 / 2741	14,2 / 13,9
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	9,8	2684	16,2
Índice de fiabilidade (%)	111,2 / 108,2	103,4 / 102,1	87,7 / 85,8

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

somente na amostra M 10. No que respeita à capacidade de extração dos diferentes reagentes, e começando pelos mais fracos, verifica-se que a agitação com acetato de amónio foi capaz de extrair 0,9 mg.l<sup>-1</sup> de As, o que correspondeu a uma percentagem de extração de 8%. Já a extração com cloridrato de hidroxilamina foi responsável por solubilizar 2,3 mg.l<sup>-1</sup> de As (9% do As total presente na amostra), enquanto que o reagente de Tamm na obscuridade se caracterizou por mobilizar o maior teor deste metalóide (3,1 mg.l<sup>-1</sup> – 28%). Este mesmo reagente mas sob radiação U. V. contribuiu para a extração de 2,2 mg.l<sup>-1</sup>

de As, o que correspondeu à mobilização para a solução de 20% do teor total de As existente na amostra de sedimento M 10. A decomposição do resíduo com mistura triácida extraiu cerca de 22% ( $2,4 \text{ mg.l}^{-1}$ ) do teor total de As. Não foram extraídos teores detectáveis de As quando se agitou a amostra em estudo com água da chuva e com peróxido de hidrogénio a 30%;

- Para o Fe, as curvas cinéticas cumulativas de dissolução referentes à amostra M 10 e ao seu duplicado apresentam uma boa sobreposição ao longo de todas as etapas. O Fe foi fortemente extraído pelo o reagente de Tamm sob radiação U. V. Naquela etapa foi extraído um total de  $918 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe, o que equivale a 33% do teor total de Fe existente na amostra M 10. Com percentuais de extracção de Fe de 26% ( $733 \text{ mg.l}^{-1}$ ) e 23% ( $553 \text{ mg.l}^{-1}$ ), as extracções com a mistura triácida e com o reagente de Tamm na obscuridade completam o conjunto dos 3 reagentes que extraíram os teores de Fe mais elevados. Durante as agitações com acetato de amónio e com cloridrato de hidroxilamina foram extraídos teores de Fe semelhantes;  $267 \text{ mg.l}^{-1}$  (10%) para o primeiro reagente e  $241 \text{ mg.l}^{-1}$  (9%) para o segundo. A agitação com peróxido de hidrogénio foi responsável por ter extraído somente  $63 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe (equivalendo a 2% de extracção), enquanto que para o caso da água da chuva não foi registado qualquer teor detectável deste metal;
- Também para o Mn houve um pequeno desfasamento nos patamares de extracção a partir da etapa equivalente à agitação com hidroxilamina. Esse desfasamento foi mantido até ao final da extracção química selectiva sequencial, onde se verificou que para a amostra M 10 foi extraída uma maior quantidade de Mn do que para a amostra M 10R. No entanto, a diferença não é, mais uma vez, elevada. O comportamento do Mn assemelha-se ao que tem vindo a ser observado nas outras amostras, o que significa que as maiores percentagens de extracção foram registadas nas etapas correspondentes aos reagentes cloridrato de hidroxilamina (31%, equivalendo a  $4,4 \text{ mg.l}^{-1}$  de Mn) e à mistura triácida (64%, correspondendo a  $9,1 \text{ mg.l}^{-1}$  de Mn). A extracção com acetato de amónio teve uma percentagem de extracção bastante mais baixa, cerca de 5% ( $0,7 \text{ mg.l}^{-1}$ ), enquanto que as

agitações com água da chuva, com reagente de Tamm (no escuro ou sob radiação U. V.) e com peróxido de hidrogénio a 30% não mobilizaram qualquer teor detectável de Mn.

## Síntese Interpretativa

Ao longo das 7 etapas que constituíram a extracção química selectiva sequencial levada a cabo neste estudo, verificou-se que o comportamento do As nas 2 amostras de sedimento pertencentes a Mamodeiro submetidas a esta técnica foi idêntico, como se pode observar na figura 5.70.

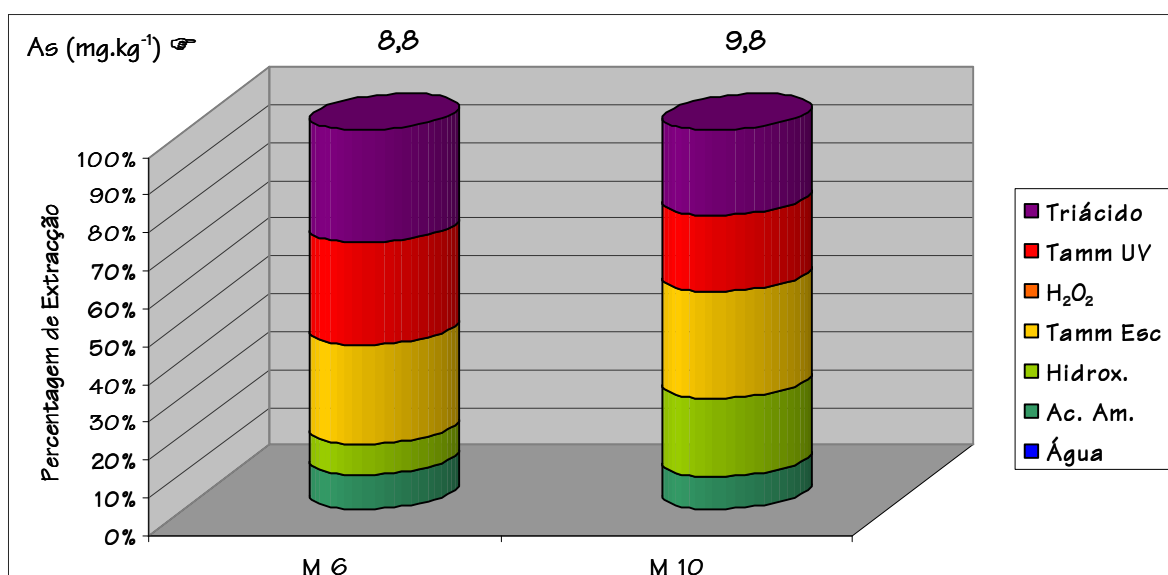


Figura 5.70 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Mamodeiro.

Os resultados obtidos permitem concluir que o As está novamente associado a uma variedade de fases mineralógicas, mas a maior parte deste metalóide está associada aos óxidos de Fe amorfos e cristalinos (extracções com reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U. V.) e ao resíduo silicatado (extracções com mistura triácida). Apesar deste facto, enquanto que na amostra M 6 o As existente está equitativamente associado aos óxidos de Fe amorfos e cristalinos, na amostra M 10 verificou-se que os primeiros têm capacidade de fixar a maior quantidade deste metalóide. Também existem pequenas diferenças relativamente ao As associado ao resíduo

silicatado; esta componente tem maior expressão na amostra M 6. Se existe novamente um equilíbrio no que respeita à associação de As aos catiões de troca (nas amostras M 6 e M 10 a agitação com acetato de amónio solubilizou 8 e 9% do As total existente nas amostras, respectivamente), já na amostra M 10 verifica-se que há um maior percentual de As associado aos óxidos de Mn. Conclui-se ainda que este metalóide não está associado a fases hidrossolúveis nem aos sulfuretos e/ou à matéria orgânica (as agitações com água da chuva e com peróxido de hidrogénio não colocaram em solução teores detectáveis de As). Apesar do que foi exposto acerca dos resultados da extracção química selectiva sequencial, as análises por microsonda electrónica não determinaram a presença de As associado a qualquer tipo de fase suporte, mas Rocha (1993) indica que a goetite é o mineral acessório mais comum. Este mineral poderá eventualmente ser portador de As.

A sobreposição das curvas cinéticas cumulativas no caso da amostra M 10 apresentou um pequeno desfasamento na etapa constituída pela agitação com o reagente de Tamm no escuro e esse facto pode ter sido devido ou a erros de análise ou de procedimento laboratorial (diluções, perda de alguma solução, etc.). Relativamente aos brancos e aos índices de fiabilidade, verifica-se que no caso dos primeiros as análises indicaram resultados nulos ou abaixo do limite de detecção do equipamento, enquanto que nos segundos os valores de IF para o As foram de 114,8 e 111,2% para as amostras M 6 e M 10, respectivamente. Os valores de RSD% entre 2,06 e 3,88% demonstraram que se atingiu uma boa repetitividade analítica.

Os resultados da aplicação da extracção química selectiva sequencial aos sedimentos de Mamodeiro relativos ao Fe podem ser observados na figura 5.71.

A primeira conclusão que se pode retirar dos resultados obtidos é que o Fe tem um comportamento marginalmente diferente nas duas amostras de Mamodeiro em estudo. Verifica-se que na amostra M 6 existe algum Fe associado a fases mineralógicas muito lábeis (hidrossolúveis), já que foram extraídos 129 mg.l<sup>-1</sup> de Fe quando da agitação com água da chuva, o que não aconteceu na amostra M 10. Quer na amostra M 6 quer na M 10 há Fe associado aos catiões de troca e aos óxidos de Mn, mas naquela última

amostra as percentagens de extracção com acetato de amónio e cloridrato de hidroxilamina foram maiores. O reagente de Tamm extraiu sempre menos Fe na amostra M 6, o que significa que existe uma menor percentagem deste elemento associada aos óxidos e hidróxidos de Fe amorfos e cristalinos do que na amostra M 10.

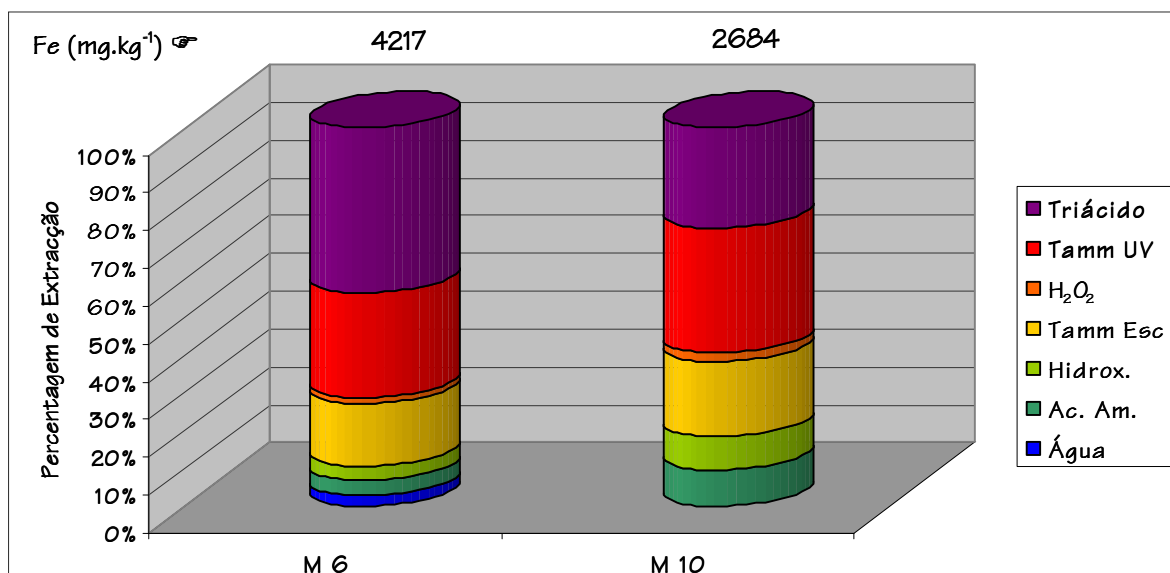


Figura 5.71 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Mamodeiro.

Contrariamente, o Fe está mais associado ao resíduo silicatado na amostra M 6, já que 44% do Fe existente na amostra atrás mencionada foram extraídos durante a agitação com mistura triácida, contra 26% extraídos com o mesmo reagente na amostra M 10. Uma observação realizada aos resultados das análises por microsonda electrónica permite concluir que o Fe extraído durante a decomposição com a mistura triácida provém da ilmenite presente nos sedimentos em estudo, mesmo que este reagente destrua parcialmente alguns silicatos e óxidos e sulfuretos mais resistentes. Existe uma pequena quantidade de Fe associada aos sulfuretos e/ou à matéria orgânica, já que ocorreram percentagens de extracção muito baixas (2%) em ambas as amostras quando estas foram agitadas com peróxido de hidrogénio a 30%. Não obstante estas diferenças nas percentagens de extracção dos diferentes reagentes, no cômputo geral nota-se claramente a existência de uma associação do Fe a duas fases mineralógicas: os óxidos de Fe amorfos e cristalinos (não identificados pela análise de microsonda electrónica) e o resíduo silicatado (presença de ilmenite).



Tal como para os elementos e amostras estudados anteriormente, os resultados das análises de Fe nos brancos e os índices de fiabilidade pertencentes às amostras de Mamodeiro foram sempre zero ou abaixo do limite de detecção do equipamento de análise para o primeiro caso, e de 103,4 (M 6) e 108,1% (M 10) no segundo. Por último, para todas as análises de Fe realizadas nas amostras de zona deste estudo foram obtidos valores de RSD% entre 0,44 e 1,22%.

Na figura 5.72 estão apresentadas as percentagens de extracção de Mn nas diferentes etapas que constituem a extracção química selectiva sequencial.

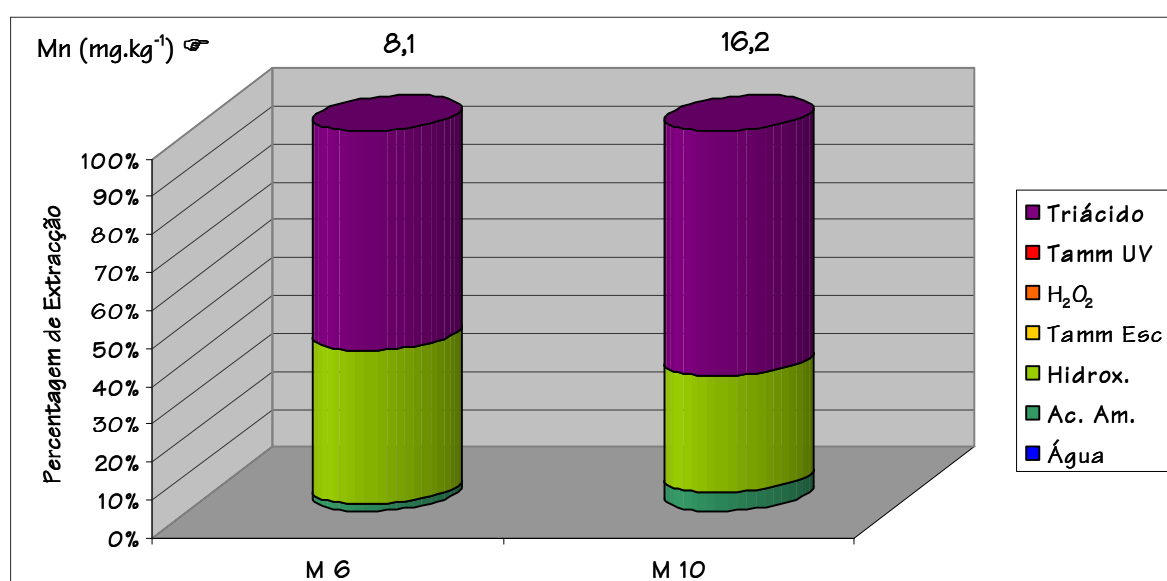


Figura 5.72 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Mamodeiro.

Integrando todos os resultados obtidos, conclui-se que o Mn encontra-se essencialmente associado aos óxidos de Mn (a extracção com cloridrato de hidroxilamina solubilizou 40% - M 6 e 31% - M 10 do Mn existente nas amostras) e ao resíduo silicatado e aos óxidos e sulfuretos resistentes (o ataque com mistura triácida mobilizou 58 e 64% do Mn contido nas amostras M 6 e M 10, respectivamente). Uma vez mais, a presença de ilmenites com teores de Mn (a já referida solução sólida que a ilmenite forma com *geikielite* [MgTiO<sub>3</sub>] e com a pirofanite [MnTiO<sub>3</sub>] é o factor responsável por esses teores de Mn) justifica os resultados obtidos na extracção química selectiva sequencial para a mistura triácida. No entanto, a análise por microsonda electrónica não determinou a

presença de óxidos de Mn para corroborar esta associação. Embora em pequenas quantidades, existe ainda Mn associado aos catiões de troca, com maior importância na amostra M 10.

As curvas cinéticas cumulativas de dissolução do Mn na amostra M 10 apresentam um pequeno desfasamento a partir da terceira etapa (agitação com o cloridrato de hidroxilamina). Esse facto deve-se mais a prováveis erros de análise ou de procedimento laboratorial (diluições, perda de alguma solução, etc.) do que à heterogeneidade mineralógica entre as amostras. Relativamente aos brancos e aos índices de fiabilidade, verificou-se que no caso dos primeiros as análises indicaram resultados nulos ou abaixo do limite de detecção do equipamento, enquanto que nos segundos os valores de IF para o Mn foram de 87,7 (M 6) e 105,2% (M 10). Os valores de RSD% variaram entre 0,33 e 1,29%.

## 5.5. Escusa

### 5.5.1. Difracção de Raios X

Os calcários dolomíticos de Escusa caracterizam-se por serem constituídos essencialmente por dolomite. Os dados fornecidos pela difracção de raios X vêm corroborar esta afirmação, já que todas as amostras apresentaram percentagens relativas de dolomite [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] acima de 94% (Quadro 5.21). A calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) é outro mineral presente em todas as amostras analisadas, mas com percentagens relativas muito menores e que nunca superam os 6%. Existem ainda vestígios de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) em duas amostras (E 1 e E 3). Não foram identificados filossilicatos e, conseqüentemente, minerais pertencentes à fracção argilosa.

Quadro 5.21 – Minerais identificados pela difracção raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de rocha de Escusa.

	E 1	E 3	E 6	E 7	E 9
Calcite (%)	4	1	3	6	1
Dolomite (%)	96	99	97	94	99

### 5.5.2. Microsonda Electrónica

A análise por difracção de raios X e a análise microscópica realizada em duas lâminas polidas (E 1 e E 7) indicaram a presença quase exclusiva de dolomite, havendo calcite em pequenas quantidades. No entanto, e para além deste dois minerais, a análise por microsonda electrónica indicou também a presença de anquerite (dolomite rica em Fe em que a razão  $Fe^{2+}/(Mg + Fe^{2+}) \geq 0,2$ ) (Chang *et al.*, 1996). Nas figuras 5.73 e 5.74 podem observar-se fotografias tiradas ao microscópio petrográfico de luz transmitida e os respectivos resumos da análise por microsonda electrónica.

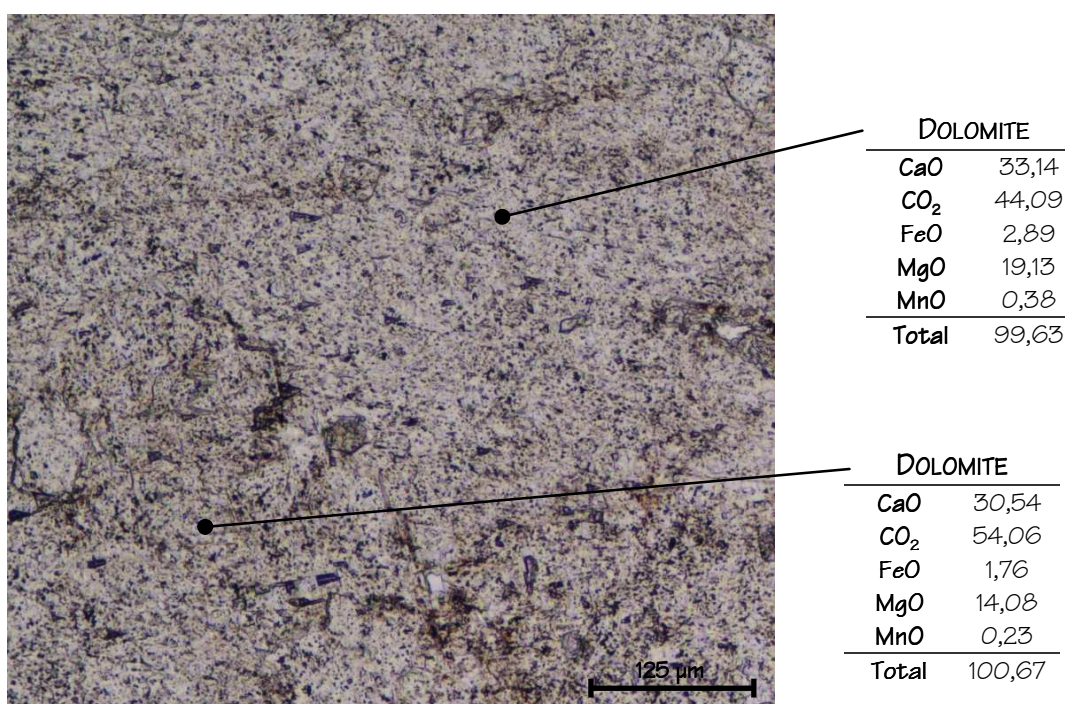


Figura 5.73 – Pormenor da amostra E 1 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

Em lâmina delgada a anquerite apresenta-se incolor, mas devido à oxidação do Fe este mineral pode adquirir uma coloração castanha amarelada ou castanha (Deer *et al.*, 1992). Esta última coloração é a que se observa nas amostras de rocha de Escusa.

As percentagens de C, sob a forma de CO<sub>2</sub>, foram calculadas analiticamente pelo *software* do equipamento, uma vez que com o tipo de metalização efectuado (com fio de carbono) seria impossível realizar a análise das percentagens deste elemento. Os teores

em  $\text{CO}_2$  ter-se-iam obtido caso a metalização tivesse sido efectuada com Au, o que não se justifica face aos objectivos deste estudo.

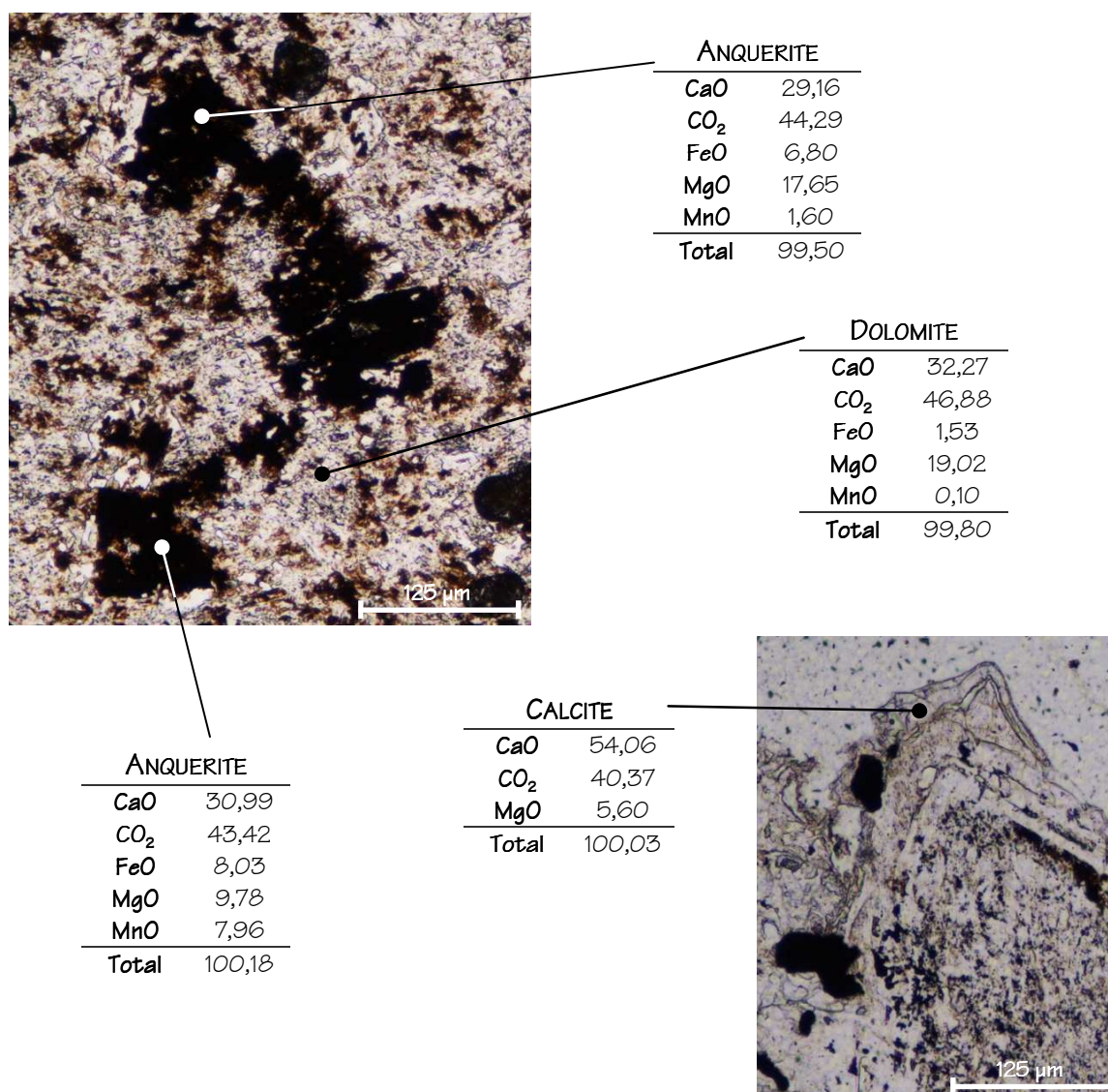


Figura 5.74 – Pormenores da amostra E 1 observados ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicois paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

### 5.5.3. Extracção Química Selectiva Sequencial

Foram seleccionadas 2 amostras (E 1 e E 7 com o duplicado realizado na amostra E 1) para serem submetidas a esta técnica. Devido à natureza mineralógica das amostras de Escusa, em cada etapa analisaram-se os não só os elementos As, Fe e Mn, mas também Ca e Mg.

O Quadro 5.22 apresenta os teores médios de As, Ca, Fe, Mg e Mn obtidos em 5 réplicas das 2 amostras de Escusa agora em estudo, bem como a precisão das análises, dada por RSD%.

**Quadro 5.22 – Teores médios de As, Ca, Fe, Mg e Mn e respectivo RSD% para as amostras de Escusa submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.**

	E 1	E 7
As (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	132 / 1,54	4,0 / 7,06
Ca (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	131302 / 0,93	142810 / 0,52
Fe (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	22606 / 1,17	16425 / 0,99
Mg (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	91256 / 1,13	96132 / 1,35
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	2628 / 1,62	1235 / 0,64

Observando os resultados dados pelo Quadro 5.22 e comparando-os com os teores dos mesmos elementos que constam no Anexo III (análise realizada por ICP-MS), constata-se que, como vem sendo usual, os teores assemelham-se entre si. Para todos os elementos, e nas 2 amostras em estudo, os valores de RSD% encontram-se abaixo dos 2%, para os elementos maiores, e abaixo dos 20%, para elementos traço, o que está de acordo com os valores máximos propostos por Ribani *et al.* (2004) para se obterem dados analíticos precisos.

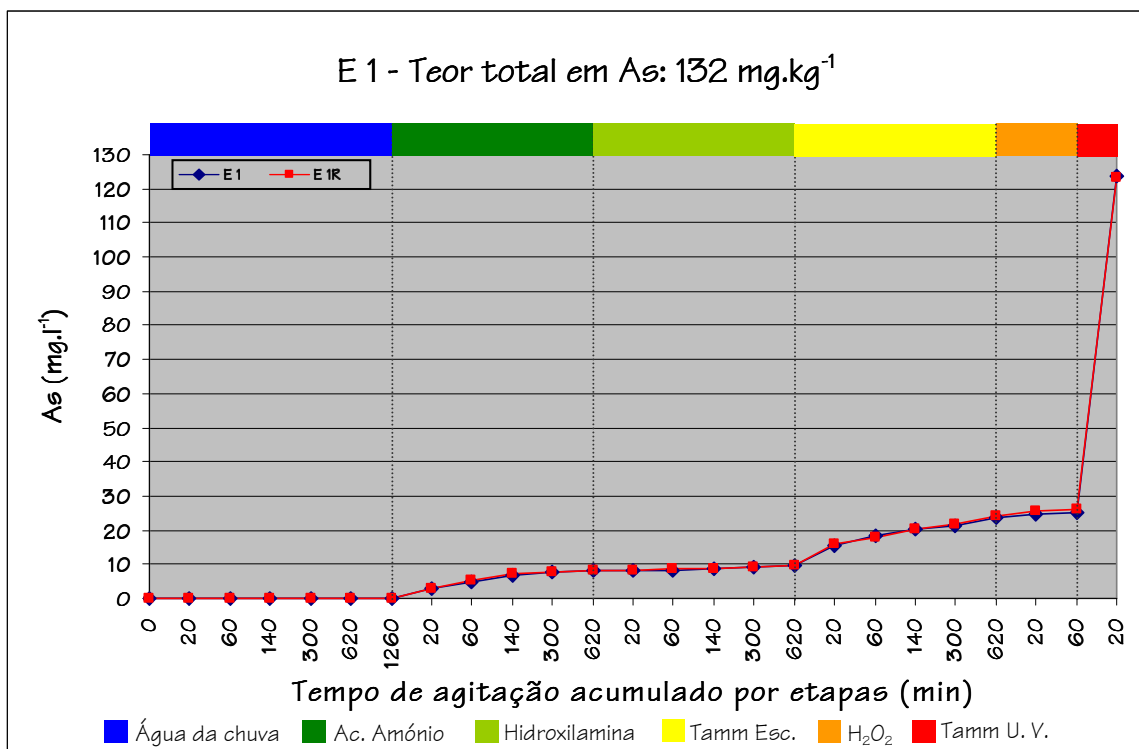
Os resultados da aplicação da extracção química selectiva sequencial e que serão apresentados nas próximas páginas são distintos dos até agora obtidos, pois as amostras E 1 e E 7 foram totalmente decompostas durante os primeiros 20 min de contacto com reagente de Tamm sob radiação U. V. Este é um facto interessante, mas previsível devido à composição mineralógica das amostras agora em estudo e ao tipo e à sequência dos reagentes. Deste modo, os resultados referentes às amostras dos calcários dolomíticos de Escusa não englobarão a etapa relativa à decomposição com a mistura triácida.

As figuras 5.75 a 5.80 apresentam para as amostras E 1 e E 1R as curvas cinéticas cumulativas de dissolução com os patamares de extracção de cada reagente para As, Ca, Fe, Mg e Mn, respectivamente. No Quadro 5.23 observam-se, para a mesma

amostra e os mesmos elementos, os teores totais extraídos nas diferentes etapas, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão de todas as etapas.

Da análise conjugada das figuras 5.75 a 5.80 e do Quadro 5.23, pode-se afirmar que:

- No caso do As existe uma sobreposição quase total das duas curvas cinéticas cumulativas de dissolução, pelo que só serão comentados os resultados da amostra E 1. O As é um elemento que foi maioritariamente extraído durante a agitação com o reagente de Tamm sob radiação U. V., onde dos 124 mg.l<sup>-1</sup> extraídos 99 mg.l<sup>-1</sup> foram solubilizados nesta etapa (Quadro 5.23). Este teor corresponde a uma percentagem de extracção de aproximadamente 80%. A agitação com o mesmo reagente, mas agora na obscuridade, foi responsável por ter solubilizado um pouco mais do que 11% do As existente na amostra E 1. O acetato de amónio foi um reagente que também extraiu algum As, cerca de 7%, correspondendo a um teor de 8 mg.l<sup>-1</sup> de As em solução. Apesar de também terem extraído teores de As,





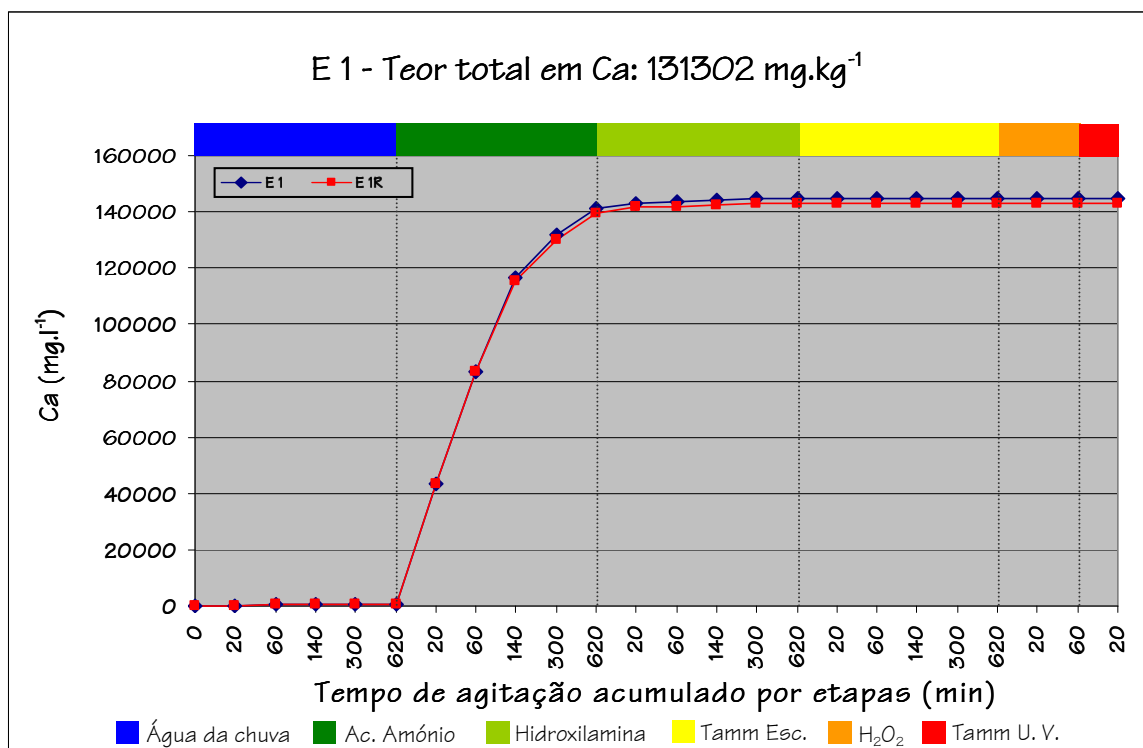


Figura 5.76 – Curvas cinéticas cumulativas do Ca para as amostras E 1 e E 1R.

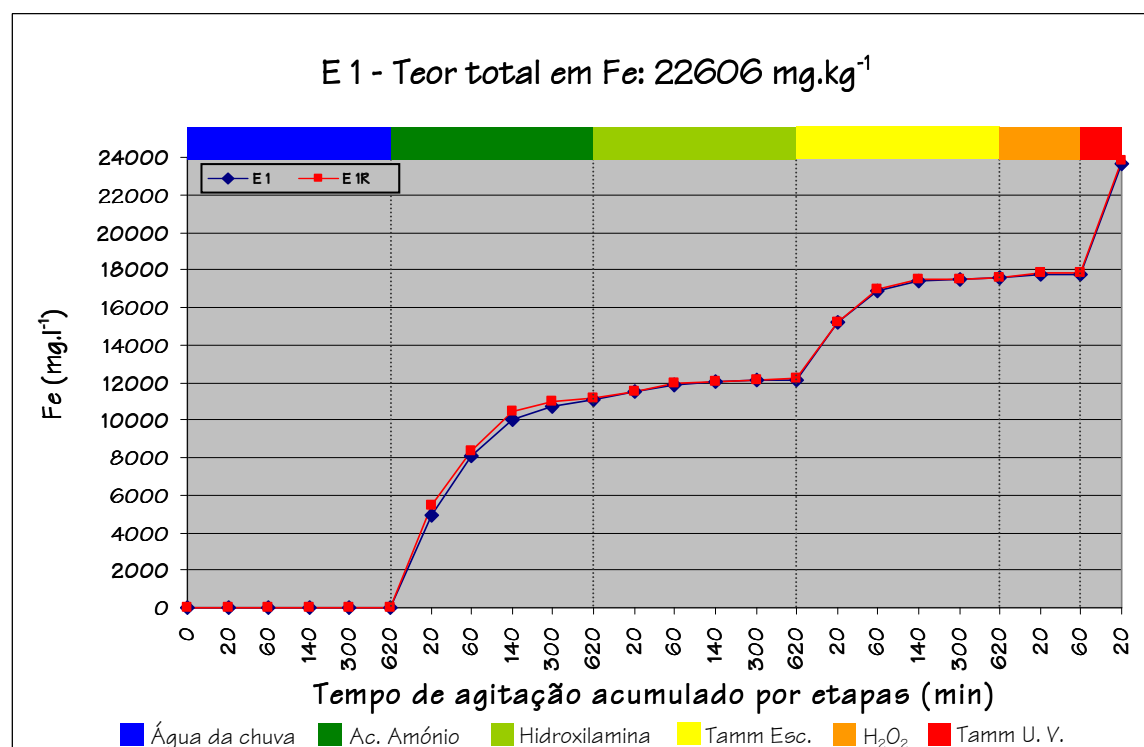


Figura 5.77 – Curvas cinéticas cumulativas do Fe para as amostras E 1 e E 1R.

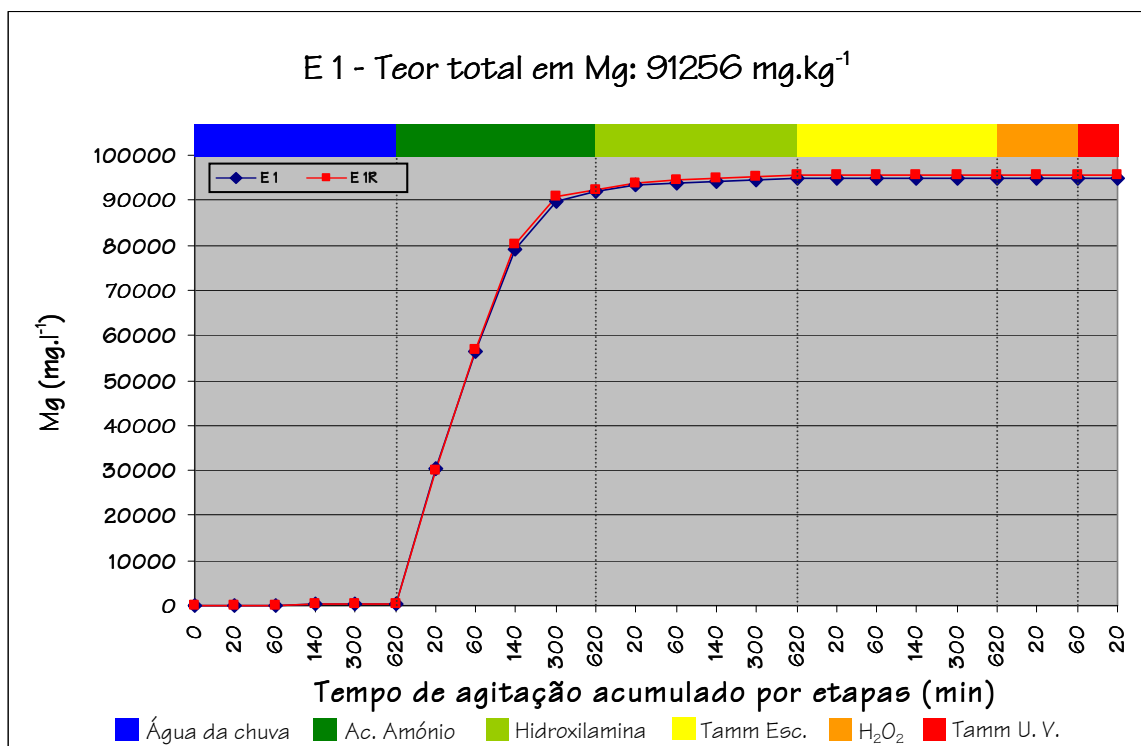


Figura 5.78 – Curvas cinéticas cumulativas do Mg para as amostras E 1 e E 1R.

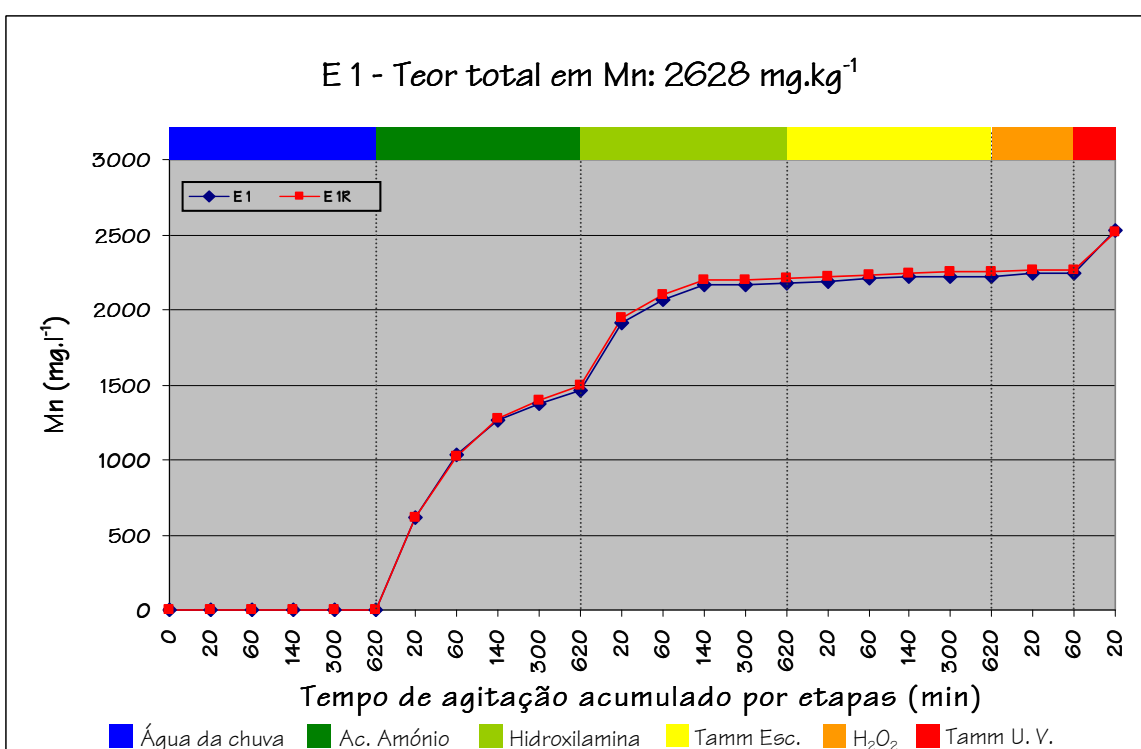


Figura 5.79 – Curvas cinéticas cumulativas do Mn para as amostras E 1 e E 1R.



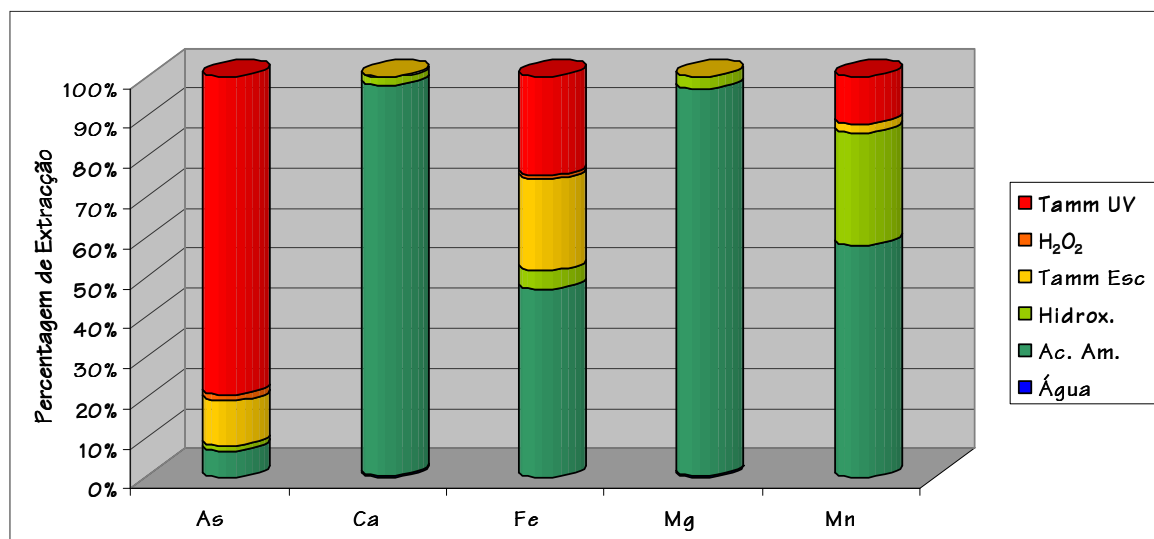


Figura 5.80 – Percentagens de extração de As, Ca, Fe, Mg e Mn para a amostra E 1.

Quadro 5.23 – Teores de As, Ca, Fe, Mg e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras E 1 e E 1R.

	As	Ca	Fe	Mg	Mn
Água da chuva	0	517	0	330	0
	0	537	0	326	0
Acetato de amónio	8	141006	11096	91436	1463
	8	139213	11174	92120	1497
Cloridrato de hidroxilamina	1	3108	1066	2946	710
	1	3155	1031	2976	707
Reagente de Tamm no escuro	14	326	5404	131	52
	15	309	5397	120	54
Peróxido de hidrogénio a 30%	2	0	220	0	0
	2	0	263	0	0
Reagente de Tamm sob U. V.	99	0	5888	46	303
	97	0	5964	38	260
Teor total extraído	124	144957	23674	94889	2528
	123	143214	23829	95580	2518
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	132	131302	22606	91256	2628
Índice de fiabilidade (%)	93,8	110,4	104,7	104,0	96,2
	93,2	109,1	105,4	104,7	95,8

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

as agitações com cloridrato de hidroxilamina e peróxido de hidrogénio a 30% apresentaram valores reduzidos de percentagem de extração, da ordem de 1% em cada uma das etapas. Não foram detectados teores de As em solução após a agitação com água da chuva;

- Também para o Ca se verificou uma sobreposição quase total das curvas cinéticas cumulativas. Este elemento caracteriza-se por ter sido extraído durante a agitação com acetato de amónio, com uma percentagem de extracção de 97%, o que significa uma mobilização de  $141006 \text{ mg.l}^{-1}$  de Ca. Contudo, algum Ca foi também extraído durante as agitações com água da chuva ( $517 \text{ mg.l}^{-1}$  – 0,4%), com cloridrato de hidroxilamina ( $3108 \text{ mg.l}^{-1}$  – 2%) e com reagente de Tamm no escuro ( $326 \text{ mg.l}^{-1}$  – 0,2%). As etapas de extracção com o peróxido de hidrogénio e reagente de Tamm sob radiação U. V. não extraíram quaisquer teores detectáveis de Ca;
- Relativamente ao Fe, uma vez mais se verifica uma sobreposição das curvas cinéticas cumulativas de dissolução. A extracção deste elemento foi essencialmente realizada em 3 etapas: a agitação com acetato de amónio (onde foram extraídos  $11096 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe, correspondendo a uma percentagem de extracção de 47%), a agitação com o reagente de Tamm no escuro (onde foram disponibilizados  $5404 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe, significando uma percentagem de extracção de 23%) e a agitação com o reagente de Tamm sob radiação U. V. (onde foram dissolvidos  $5888 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe, significando que 25% do teor total de Fe foi extraído nesta etapa). Apesar da forte contribuição destes 3 reagentes, as agitações com cloridrato de hidroxilamina e com peróxido de hidrogénio a 30% contribuíram também com percentagens de extracção de aproximadamente 5 e 1%, respectivamente;
- O Mg tem um comportamento muito semelhante ao registado para o elemento Ca, verificando-se que 96% do teor total deste elemento foi extraído na etapa que corresponde à agitação com acetato de amónio ( $91436 \text{ mg.l}^{-1}$  de Mg). A agitação com hidroxilamina praticamente mobilizou o restante Mg para perfazer 100%, o que corresponde a um teor de  $2946 \text{ mg.l}^{-1}$  de Mn. As agitações com água da chuva e com reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U. V. tiveram contribuições mínimas (inferiores 0,5%) no que respeita à solubilização do Mg, e por essa razão não foi possível representá-las à escala da figura 5.80;

- No que respeita ao Mn, este elemento foi extraído durante a agitação com acetato de amónio, onde foi registado um teor de  $1463 \text{ mg.l}^{-1}$  de Mn em solução (percentagem de extracção de 58%). A agitação com cloridrato de hidroxilamina foi o segundo reagente onde se obtiveram maiores percentagens de extracção, tendo-se registado um total de  $710 \text{ mg.l}^{-1}$  de Mn, correspondente a uma percentagem de extracção de cerca de 28%. A agitação com o reagente de Tamm também apresenta percentagens de extracção com algum significado. Na obscuridade foram extraídos  $52 \text{ mg.l}^{-1}$  de Mn (2%) da amostra E 1, e sob radiação U. V.  $303 \text{ mg.l}^{-1}$  (12%). As agitações com água da chuva e peróxido de hidrogénio tiveram uma contribuição nula na medida em que não se detectaram teores de Mn em solução.

Os resultados da extracção química selectiva sequencial aplicada à amostra E 7 pertencente aos calcários dolomíticos de Escusa estão indicados nas figuras 5.81 a 5.86. No Quadro 5.24 observam-se os teores totais extraídos em cada etapa, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas para os mesmos elementos e as mesmas amostras.

Observando de forma integrada as figuras 5.81 a 5.86 e o Quadro 5.24, é possível afirmar que:

- No que respeita ao As, somente as extracções com acetato de amónio, reagente de Tamm no escuro e reagente de Tamm sob radiação U. V. foram capazes de extrair teores naquele elemento. Relativamente ao acetato de amónio, verifica-se que este reagente é o que apresenta menores teores de As extraídos ( $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ), o que representa uma percentagem de extracção de 12%. Já durante a agitação com o reagente de Tamm na obscuridade foram solubilizados cerca de  $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$  de As, significando uma percentagem de extracção de cerca de 21%. A agitação com o reagente de Tamm sob radiação U. V. foi aquela que extraiu os teores mais elevados de As, pois foram extraídos  $2,6 \text{ mg.l}^{-1}$  de As de um total de  $3,9 \text{ mg.l}^{-1}$ , correspondendo a uma percentagem de extracção de aproximadamente 67%;

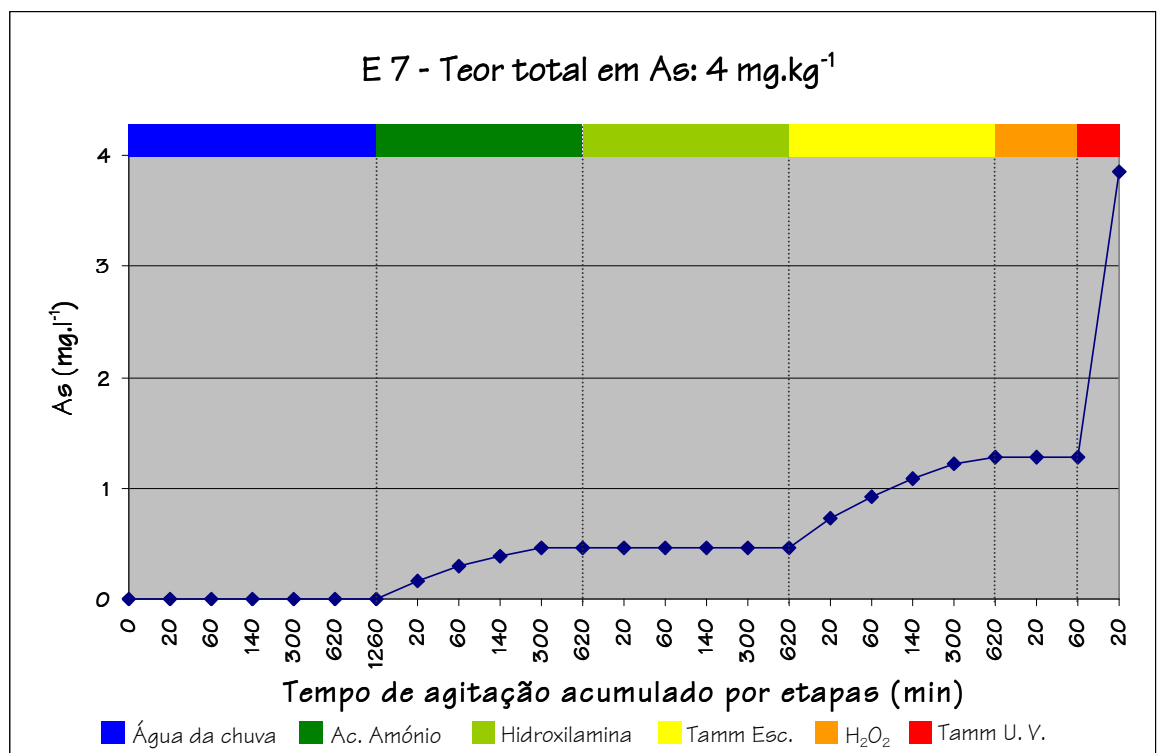


Figura 5.81 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra E 7.

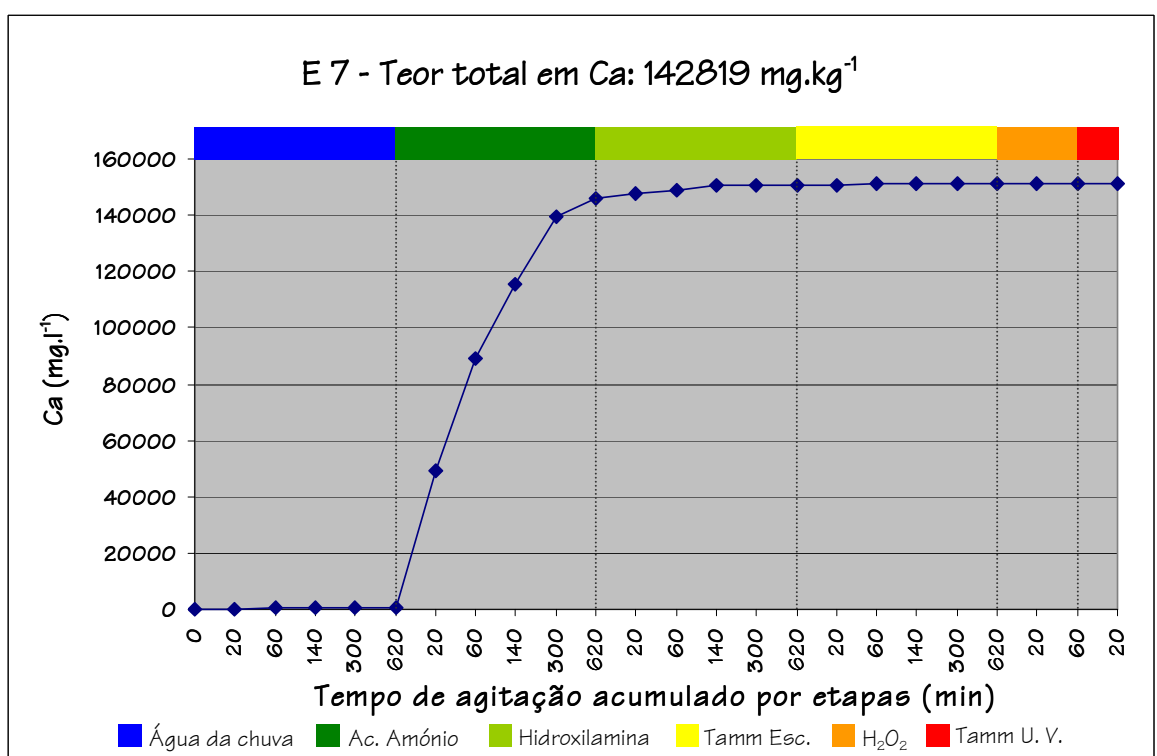


Figura 5.82 – Curva cinética cumulativa do Ca para a amostra E 7.

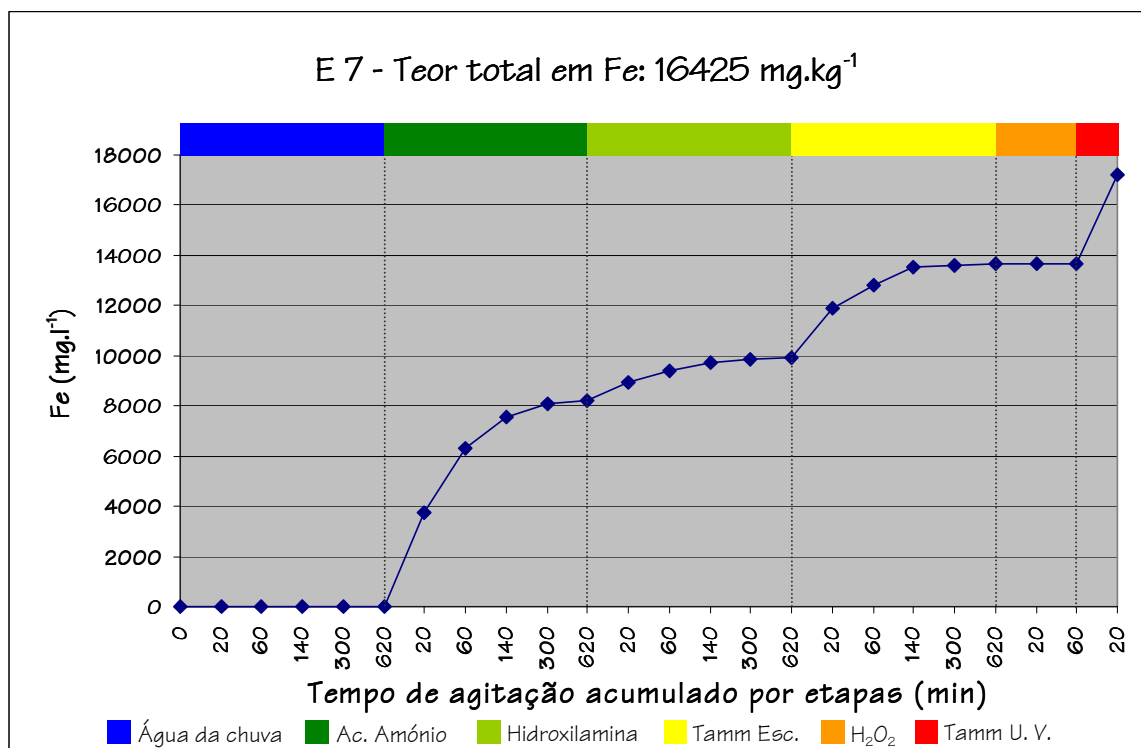


Figura 5.83 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra E 7.

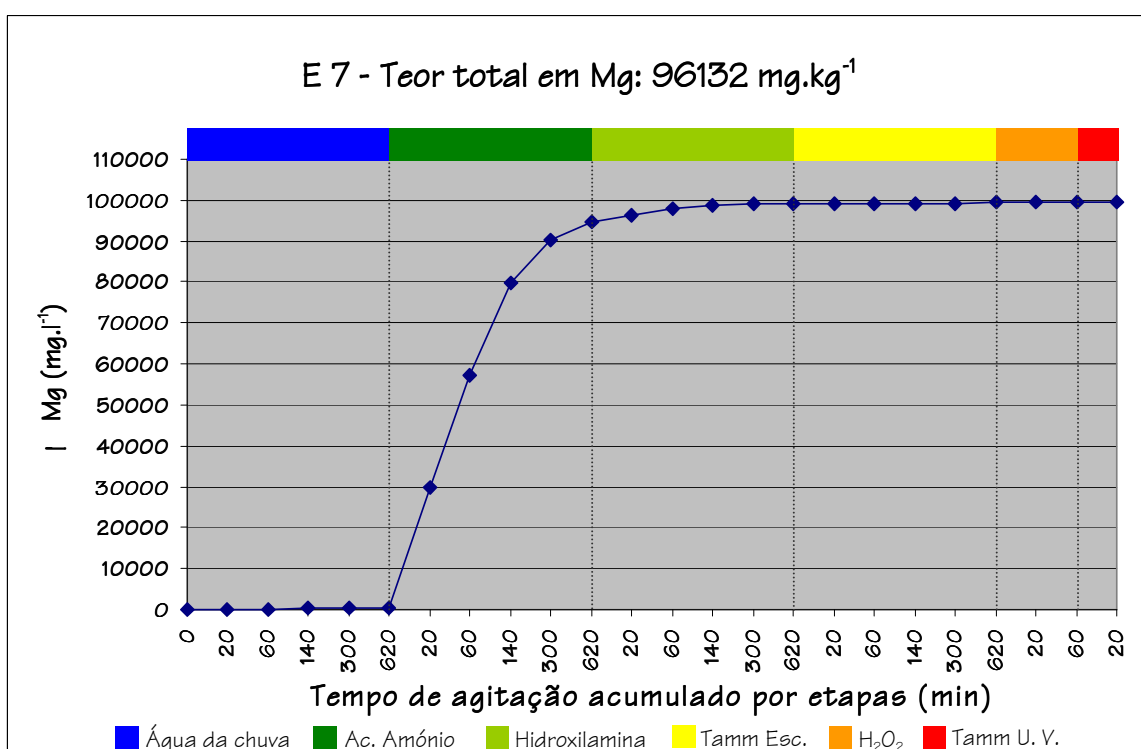


Figura 5.84 – Curva cinética cumulativa do Mg para a amostra E 7.

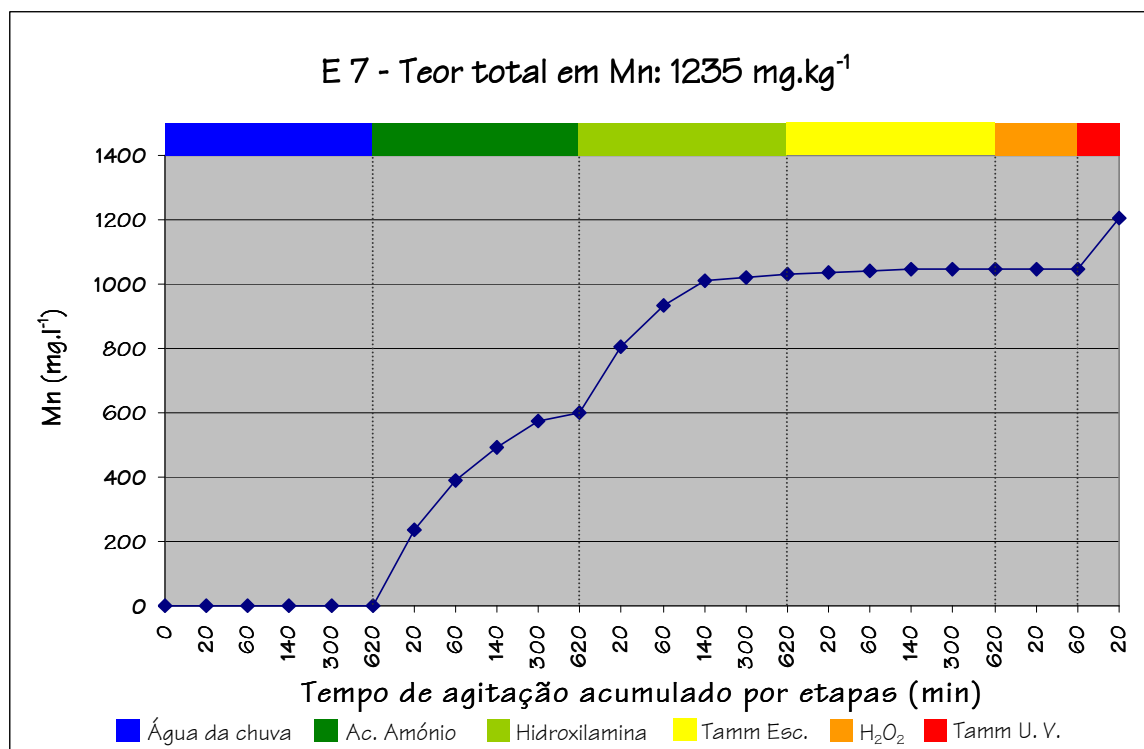


Figura 5.85 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra E 7.

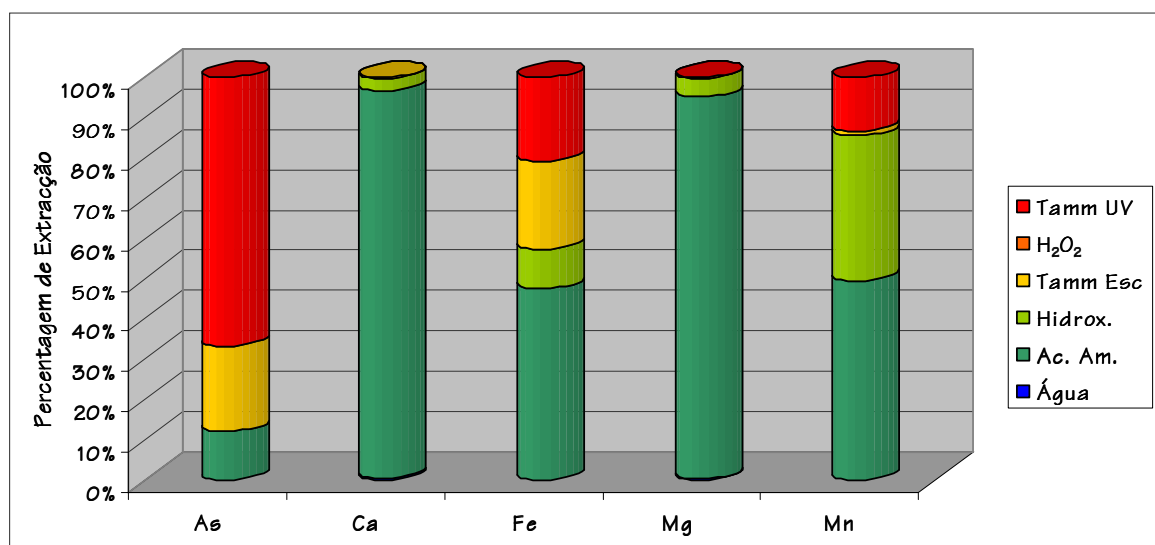


Figura 5.86 – Percentagens de extracção de As, Ca, Fe, Mg e Mn para a amostra E 7.

Quadro 5.24 – Teores de As, Ca, Fe, Mg e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras E 7.

	As	Ca	Fe	Mg	Mn
Água da chuva	0,0	718	0	316	0
Acetato de amónio	0,5	145174	8193	94303	598
Cloridrato de hidroxilamina	0,0	4902	1694	4597	432
Reagente de Tamm no escuro	0,8	291	3751	117	15
Peróxido de hidrogénio a 30%	0,0	0	0	0	0
Reagente de Tamm sob U. V.	2,6	0	3601	15	160
Teor total extraído	3,9	151085	17239	99348	1205
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	4,0	142810	16425	96132	1235
Índice de fiabilidade (%)	97,5	105,8	105,0	103,3	97,6

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

- O Ca foi extraído quando se agitou a amostra E 7 com 4 reagentes: água da chuva, acetato de amónio, cloridrato de hidroxilamina e reagente de Tamm na obscuridade. A percentagem de extracção de Ca relativa à agitação com água da chuva foi bastante baixa (cerca de 0,5%), mas devido ao elevado teor de Ca apresentado pela amostra em questão, verificou-se que no final da primeira etapa foram dissolvidos mais de 700 mg.l<sup>-1</sup> deste elemento. Contrariamente ao que aconteceu com a agitação com água da chuva, a agitação com acetato de amónio foi responsável por extrair quase todo o Ca disponibilizado pela amostra E 7. De facto, no final da etapa correspondente ao acetato de amónio o teor de Ca em solução era de 145174 mg.l<sup>-1</sup>, representando um percentual de extracção de 96%. O Ca que ainda estava associado à amostra E 7 foi totalmente extraído durante as agitações com cloridrato de hidroxilamina (esta etapa mobilizou para a solução cerca de 4900 mg.l<sup>-1</sup> de Ca – 3%, sensivelmente) e com reagente de Tamm no escuro (somente 291 mg.l<sup>-1</sup> de Ca dissolvidos, o que equivale a um percentual de extracção de 0,2%);
- Relativamente ao Fe, somente as agitações com água da chuva e com peróxido de hidrogénio a 30% é que não revelaram capacidade de extracção de teores detectáveis deste metal. De todos os outros reagentes, a agitação com acetato de amónio foi a etapa onde se registou a maior percentagem de extracção (58%), correspondendo a um teor de 8193 mg.l<sup>-1</sup>. A agitação com cloridrato de

hidroxilamina foi responsável por extrair  $1694 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe, enquanto que a agitação com reagente de Tamm na obscuridade mobilizou  $3751 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe. Nestas duas etapas as percentagens de extracção foram de aproximadamente 10 e 22%, respectivamente. Por último, a agitação com reagente de Tamm sob radiação U. V. contribuiu para a extracção de  $3601 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe, correspondendo a 21% do total de Fe existente na amostra E 7;

- O comportamento do Mg é muito semelhante ao registado para o elemento Ca, verificando-se percentagens de extracção ínfimas durante as agitações com água da chuva ( $0,3\%$  -  $316 \text{ mg.l}^{-1}$ ), com reagente de Tamm no escuro ( $0,1\%$  -  $117 \text{ mg.l}^{-1}$ ) e com reagente de Tamm sob radiação U. V. (não atinge  $0,1\%$  de extracção -  $15 \text{ mg.l}^{-1}$ ). É esta última etapa que marca a diferença relativamente ao Ca. A extracção com acetato de amónio atingiu valores na ordem dos 95% ( $94303 \text{ mg.l}^{-1}$ ), e o restante Mg foi extraído durante a agitação com cloridrato de hidroxilamina -  $4597 \text{ mg.l}^{-1}$ , o que equivaleu a uma percentagem de extracção de aproximadamente 5%. A agitação com peróxido de hidrogénio a 30% não extraiu qualquer teor detectável de Mg;
- A extracção de Mn foi repartida por 4 etapas, já que as agitações com água da chuva e com peróxido de hidrogénio a 30% não contribuíram para a presença de teores detectáveis de Mn em solução. As extracções mais significativas registaram-se durante as agitações com acetato de amónio (cerca de 50% do Mn existente na amostra foi dissolvido com este reagente -  $598 \text{ mg.l}^{-1}$ ) e com cloridrato de hidroxilamina (onde o percentual de extracção foi de quase 36% -  $432 \text{ mg.l}^{-1}$ ). O reagente de Tamm, quando agitado na obscuridade e sob radiação U. V., foi capaz de dissolver  $15 \text{ mg.l}^{-1}$  de Mg (um pouco mais do que 1%) e  $160 \text{ mg.l}^{-1}$  de Mg (13%), respectivamente.



## Síntese Interpretativa

As 2 amostras dos calcários dolomíticos de Escusa demonstraram, ao longo das etapas que constituem a extracção química selectiva sequencial, um comportamento muito semelhante para os 5 elementos analisados – As, Ca, Fe, Mg e Mn.

Na figura 5.87 são observáveis as percentagens de extracção de As nas amostras E 1 e E7 para cada reagente.

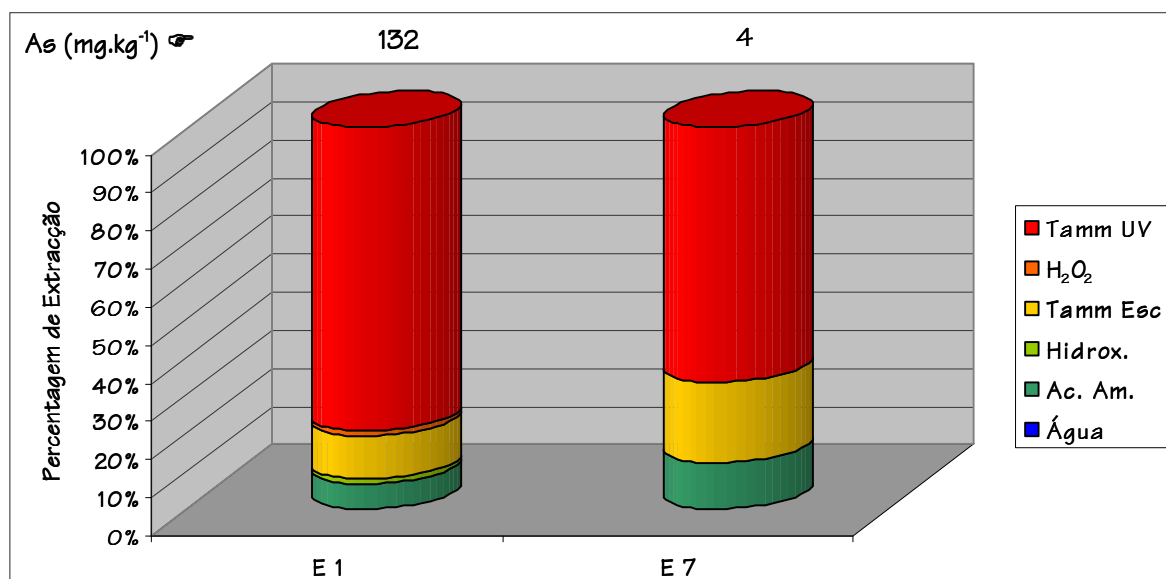


Figura 5.87 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Escusa.

Os dados obtidos permitem concluir que em ambas as amostras de Escusa o As está essencialmente associado aos óxidos de Fe cristalinos, embora haja também uma associação com óxidos de Fe amorfo. Da análise por microsonda electrónica, verificou-se que o único mineral de Fe existente nas amostras agora em estudo era a anquerite, mas para além de ser um carbonato (que já tinha sido extraído numa etapa anterior) não era portadora de As. Nas duas amostras estudadas verificou-se também que existe As associado aos catiões de troca (fases mineralógicas mais lábeis) e/ou carbonatos. A amostra E 1 diferenciou-se da amostra E 7 uma vez que a primeira apresentou As associado quer aos óxidos de Mn e aos sulfuretos ou à matéria orgânica, embora em quantidades muito pequenas. No que respeita a este último grupo de minerais, durante a colheita e preparação física da amostra em questão, verificou-se a presença de

concauidades vazias com formato cúbico que podem sugerir o espaço deixados por sulfuretos (pirite com As, por exemplo) após a sua meteorização. Durante as análises por microsonda electrónica este tipo de minerais não foi observado.

A amostra E 1 e o respectivo duplicado demonstraram uma sobreposição quase perfeita das curvas cinéticas cumulativas, o que leva a concluir que não existiram erros de procedimento e/ou análise durante a execução da extracção química selectiva sequencial. Os resultados provenientes da análise de brancos foram sempre nulos ou abaixo do limite de detecção do equipamento. Os índices de fiabilidade foram de 93,8 e 97,5% para as amostras E 1 e E 7, respectivamente, e os valores de RSD% indicaram que se atingiu uma boa repetitividade analítica. O parâmetro em questão variou entre 1,77% e 3,62%.

Na figura seguinte (Fig. 5.88) são indicadas as percentagens de extracção de Ca para os diferentes reagentes quando aplicados às amostras de Escusa.

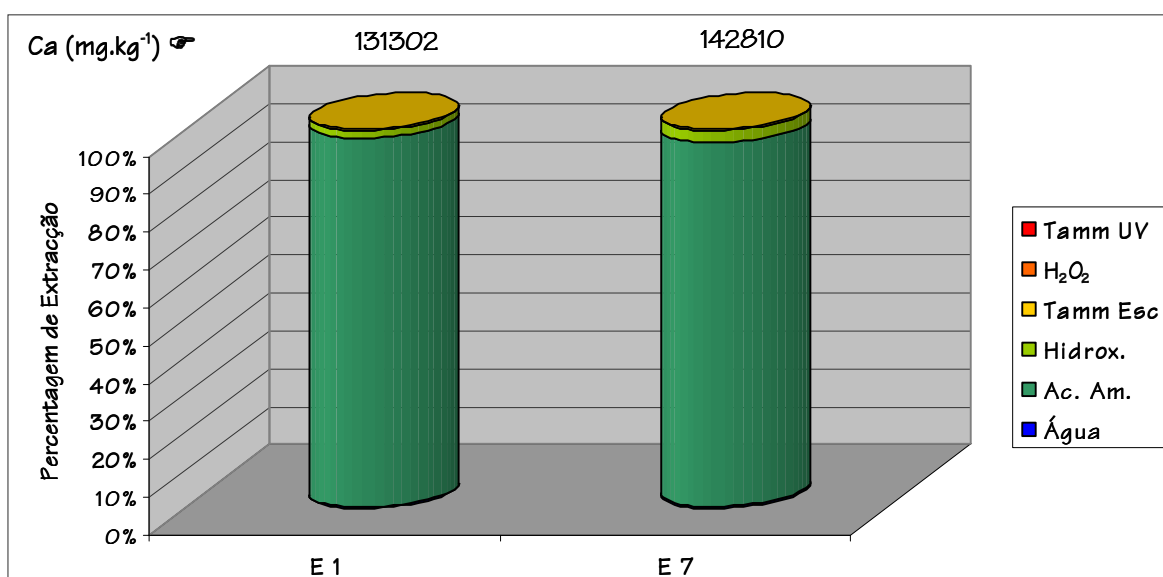


Figura 5.88 – Percentagens de extracção de Ca para as amostras de Escusa.

O comportamento do Ca nas amostras em estudo pauta-se por uma semelhança extrema, concluindo-se que as fases suporte deste elemento são os carbonatos, como seria de prever dada a natureza das rochas. Existe, no entanto, algum Ca associado a fases hidrossolúveis (embora as percentagens de extracção sejam muito pequenas, os teores de Ca em solução são expressivos devido ao elevado teor total de Ca da amostra),

aos óxidos de Mn (percentagens de extracção um pouco mais elevadas do que para a agitação com água da chuva) e aos óxidos de Fe amorfos. Durante a análise por microsonda electrónica não foram detectados óxidos de Mn nem amorfos de Fe.

Também para este elemento a evolução das curvas cinéticas cumulativas da amostra E 1 e E 1R é semelhante, o que significa, mais uma vez, a ausência de erros de procedimento e/ou análise durante a execução desta técnica. Como vem sendo habitual, obtiveram-se concentrações nulas ou abaixo do limite de detecção para os brancos e os índices de fiabilidade calculados (de 110,4 e 105,8%) são aceitáveis, assim como os valores de RSD% (entre 0,77 e 1,44%).

No que respeita ao Fe, a extracção deste elemento distribuiu-se essencialmente por 4 etapas. Os resultados da aplicação da extracção química selectiva sequencial para as duas amostra de Escusa relativamente ao Fe podem ser observados na figura 5.89.

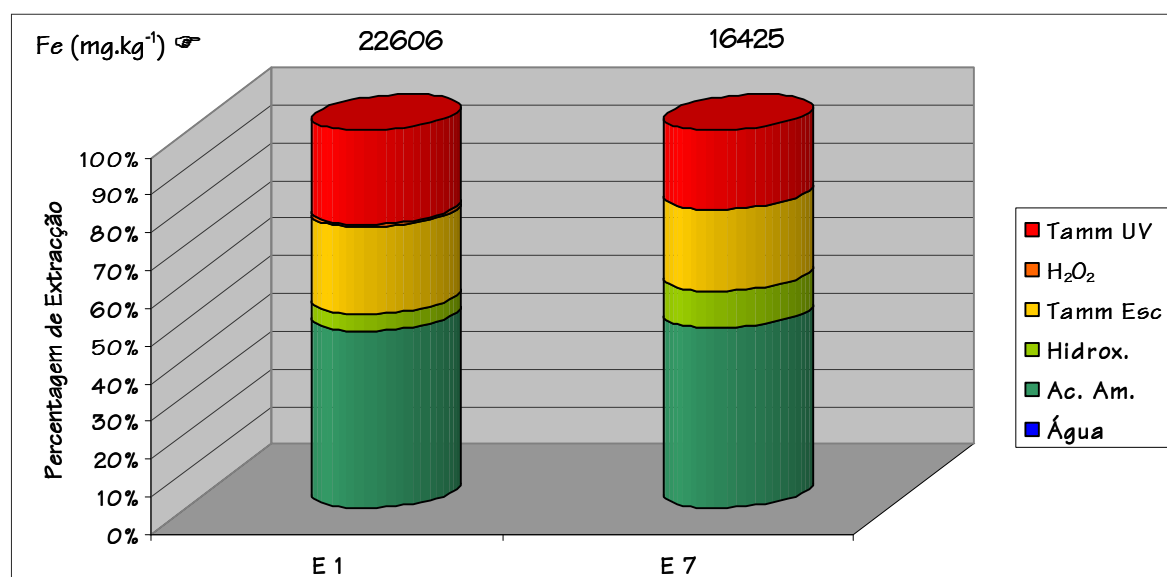


Figura 5.89 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Escusa.

Conclui-se que as duas amostras dos calcários dolomíticos apresentam um comportamento semelhante, destacando como fases suporte do Fe os carbonatos (a maior percentagem, o que era previsível devido à presença de anquerite), aos óxidos de Mn (não foi observada a sua presença na análise por microsonda electrónica) e aos óxidos de Fe amorfos e cristalinos (também não observados). No entanto, a amostra E 1

apresentou algum Fe associado aos sulfuretos e/ou matéria orgânica e a possível explicação dada no caso do As pode ser verdadeira também no que respeita ao Fe. Apesar deste resultado, não foram observados quaisquer sulfuretos durante as análises por microsonda electrónica.

A sobreposição das curvas cinéticas cumulativas da amostra E 1 e E 1R foi quase total. As análises de Fe dos brancos revelaram sempre valores nulos ou abaixo do limite de detecção do método de análise, os índices de fiabilidade calculados para as duas amostras rondaram os 105% e os valores de RSD% nunca superaram os 1,26%.

Com um comportamento muito idêntico ao do Ca, o Mg caracterizou-se por estar basicamente associado a duas fases suporte: os catiões de troca e/ou carbonatos e aos óxidos de Mn (Fig. 5.90).

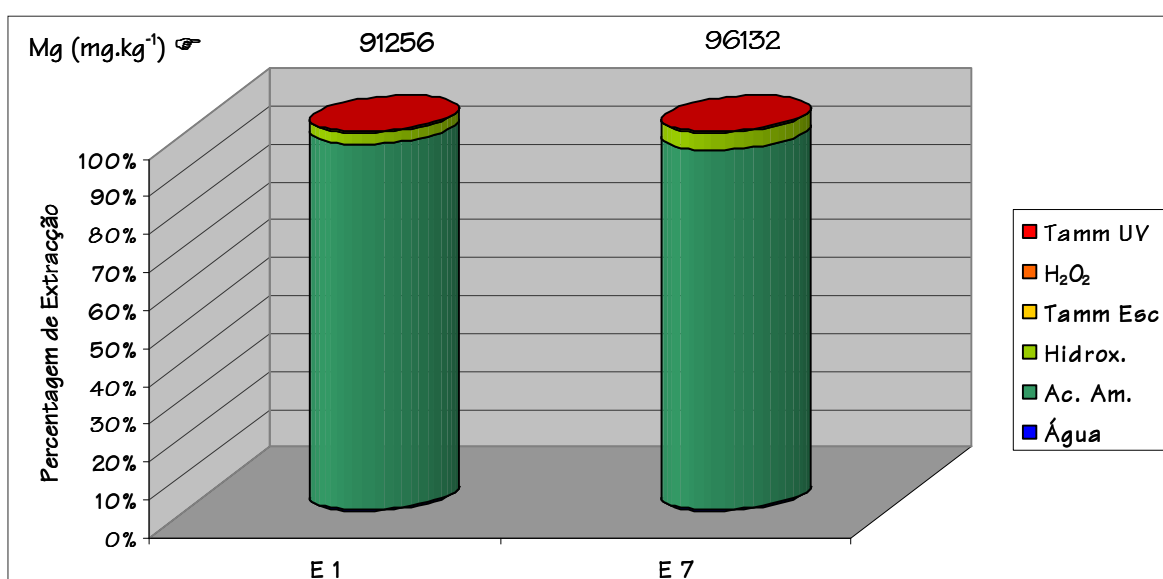


Figura 5.90 – Percentagens de extracção de Mg para as amostras de Escusa.

Novamente, a natureza geológica das amostras (calcários dolomíticos) explica o comportamento deste elemento. Observando a figura 5.90, verifica-se também que há algum Mg associado a fases hidrossolúveis – agitação com água da chuva – e aos óxidos de Fe amorfos e cristalinos – agitação com reagente de Tamm no escuro e sob radiação U. V. À escala da figura estas etapas são pouco perceptíveis. A análise por microsonda electrónica não revelou nem óxidos de Mn nem óxidos de Fe amorfos ou cristalinos.

A sobreposição das curvas cinéticas cumulativas de dissolução do Mg relativas às amostras de Escusa foi quase de 100%. As análises de Mg nos brancos revelaram sempre valores nulos ou abaixo do limite de detecção do equipamento, os índices de fiabilidade calculados foram de 104,0 e 103,3% para as amostras E 1 e E 7, respectivamente, e os valores de RSD% variaram entre 0,59 e 2,02%.

A figura 5.91 representa as percentagens de extracção de Mn verificadas nas amostras E 1 e E 7.

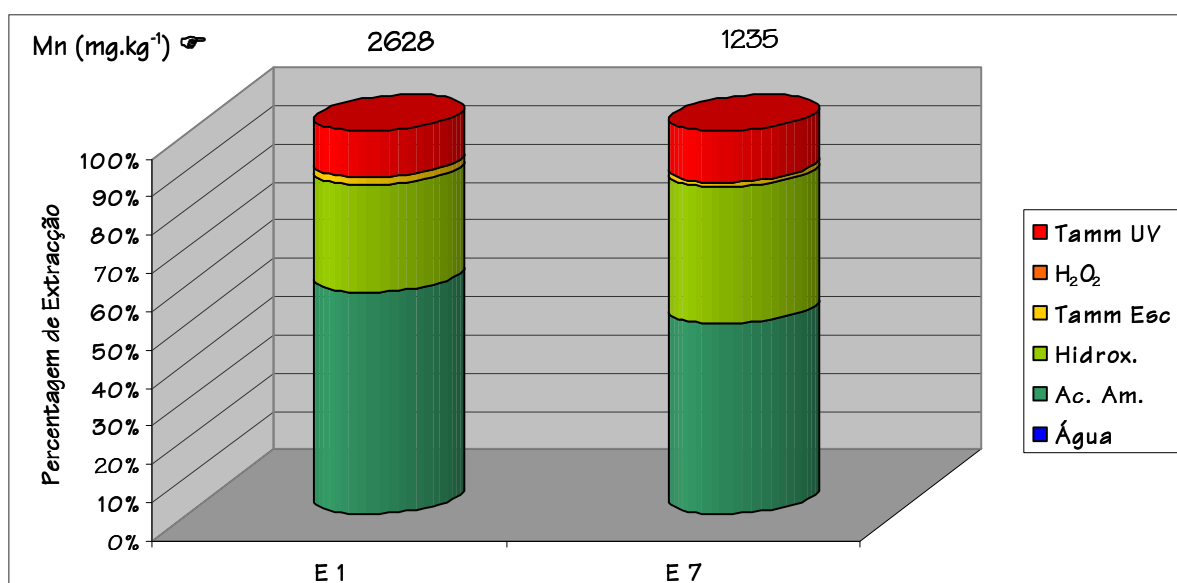


Figura 5.91 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Escusa.

Da observação conjugada dos resultados obtidos, conclui-se que o Mn está essencialmente associado a 4 fases mineralógicas. A mais representativa são os carbonatos e/ou os catiões de troca, um resultado esperado devido à constituição mineralógica das rochas em estudo. A anquerite pode ter na sua constituição química Mn (Deer *et al*, 1992), como é, aliás, observável nos resultados da análise por microsonda electrónica. Os óxidos de Mn também se apresentam como uma das fases suporte do Mn (com maior expressão na amostra E 7), mas neste caso as análises por microsonda electrónica não revelaram a presença daquele tipo de óxidos. A associação do Mn com os óxidos de Fe é ínfima quando se tratam de óxidos amorfos e bastante mais expressiva

relativamente aos óxidos cristalinos. Não foram detectados teores de Mn associados nem a fases hidrossolúveis nem a sulfuretos e/ou matéria orgânica.

Os resultados obtidos da amostra E 1R indicam uma evolução da curva cinética cumulativa de dissolução muito semelhante à da amostra E 1, o que permite concluir que não houve erros de procedimento e/ou de análise durante a execução desta técnica. Relativamente aos brancos, todas as análises para Mn originaram resultados nulos ou abaixo do limite de detecção do equipamento. O cálculo dos índices de fiabilidade (E 1 – 96,2%; E 7 – 97,6 %) demonstrou também que para este elemento o conjunto de reagentes utilizado foi adequado à sua extracção. Os valores de RSD%, relativos à repetitividade dos resultados, variaram entre 0,21% e 0,90%.

## 5.6. Beja

### 5.6.1. Difracção de Raios X

A análise por difracção de raios X das amostras dos gabros de Beja (Bj 12, Bj 13, Bj 14, Bj 17 e Bj 19) revelou em todas as amostras a presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), feldspatos potássicos, plagioclases, hornblenda, magnetite ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$ ) e olivina  $[(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4]$ . O quartzo, os feldspatos potássicos e as plagioclases apresentam percentagens relativas entre 4 e 20%, 6 e 19% e 43 e 64%, respectivamente. Como foi mencionado, os grupos das hornblendas e das olivinas bem como a magnetite estão também representadas nas cinco amostras analisadas. O primeiro grupo tem percentagens relativas superiores a 2% e inferiores a 7%, enquanto que o segundo grupo varia as suas percentagens relativas entre 2 e 4%. A semi-quantificação da magnetite apresentou valores entre 2 e 9% para o mesmo parâmetro.

Foi também identificada a presença de augite  $[(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Al}, \text{Si})_2 \text{O}_6]$  nas amostras Bj 12, Bj 13, Bj 14 e Bj 17 (percentagens relativas entre 2 e 11%), ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) nas amostras Bj 13, Bj 14, Bj 17 e Bj 19 (a semi-quantificação indicou valores entre 1 e 4% para as percentagens relativas) e de anatase ( $\text{TiO}_2$ ) nas amostras Bj 12, Bj 13 e Bj 19.

Para este último mineral os valores determinados para as percentagens relativas foram de 2 a 4%.

Os filossilicatos foram propositadamente mencionados no final, pois apesar de nos difractogramas da fracção <63 µm este grupo de minerais ter sido somente identificado em duas amostras (Bj 12 e Bj 13), quando se procedeu à análise dos difractogramas da fracção <2 µm foram identificados minerais de argila em todas as amostras. Se os minerais de argila estão presentes na totalidade das amostras, seria de esperar que o pico correspondente aos filossilicatos estivesse presente em todos os difractogramas e não somente nas duas amostras já mencionadas. Isto deve-se provavelmente ao facto de que os picos das plagioclases e dos feldspatos potássicos serem bastante intensos e “mascararem” os picos dos filossilicatos que apresentam menor intensidade. Por outro lado, na fracção <2 µm a maioria dos minerais mais pesados e de maiores dimensões foi excluída, pelo que nos difractogramas distinguem-se filossilicatos (neste caso os minerais de argila) que não se distinguem na fracção <63 µm. Desta maneira, a semi-quantificação dos minerais da fracção argilosa indicou que a caulinite  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  é quase sempre o mineral mais abundante (percentagens relativas entre 35 e 100%) e presente em todas as amostras. Os minerais illite  $[(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_{2x}(H_2O)]]$  e clorite  $[Fe, Mg, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8]$  estão presentes em três amostras. O primeiro nas amostras Bj 12, Bj 17 e Bj 19 com percentagens relativas de 28, 19 e 23%, respectivamente, e o segundo nas amostras Bj 12, Bj 13 e Bj 19 com valores de 13, 35 e 42% para o mesmo parâmetro. Na amostra Bj 17 foi identificada a presença de esmectite (20%).

No Quadro 5.25 resumem-se os minerais identificados pela difracção de raios X, indicando-se também as respectivas percentagens relativas calculadas.

**Quadro 5.25 – Minerais identificados pela difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de rocha de Beja.**

	Bj 12	Bj 13	Bj 14	Bj 17	Bj 19
Anatase (%)	4	2	-	-	3
Augite (%)	11	4	4	2	-
Feldspatos K (%)	6	10	14	19	14

Quadro 5.25 (continuação) – Minerais identificados pela difracção de raios X e respectiva semi-quantificação para as amostras de rocha de Beja.

	Bj 12	Bj 13	Bj 14	Bj 17	Bj 19
Filossilicatos (%)	6	4	-	-	-
Caulinite (%)	60	65	100	61	35
Clorite (%)	13	35	-	-	42
Esmeectite (%)	-	-	-	20	-
Illite (%)	28	-	-	19	23
Hornblenda (%)	7	6	2	5	7
Ilmenite (%)	-	4	1	2	3
Magnetite (%)	3	7	9	2	6
Olivina (%)	2	2	2	3	4
Plagioclases (%)	54	57	64	59	43
Quartzo (%)	6	4	4	8	20

Nota: o hífen indica que o mineral não foi identificado devido à sua inexistência ou à baixa concentração.

### 5.6.2. Microsonda Electrónica

A análise por microsonda electrónica foi realizada em duas amostras dos gabros de Beja (Bj 17 e Bj 19). Os resultados foram, uma vez mais, geralmente concordantes com os dados obtidos através da análise de difracção de raios X. Os minerais identificados através da microsonda electrónica foram essencialmente anatase, augite, hornblenda, ilmenite, magnetite e olivina. Como veremos mais adiante, uma análise mais cuidada permitiu a identificação de pirite e calcopirite.

As figuras 5.92 e 5.93 apresentam algumas fotografias tiradas ao microscópio petrográfico de luz transmitida referentes a alguns exemplos dos minerais identificados e analisados e os respectivos sumários da análise por microsonda electrónica.

Da observação da figura 5.92 e da análise correspondente à magnetite, verifica-se que o somatório dos óxidos analisados é bastante inferior a 100%. De acordo com Deer *et al.* (1992), a magnetite tem na sua constituição Fe ferroso e Fe férrico ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$ ), mas na análise de microsonda electrónica analisou-se somente FeO ( $\text{Fe}^{2+}$ ), pelo que o valor em falta (cerca de 8%) pode ser devido à ausência de  $\text{Fe}^{3+}$  na análise.



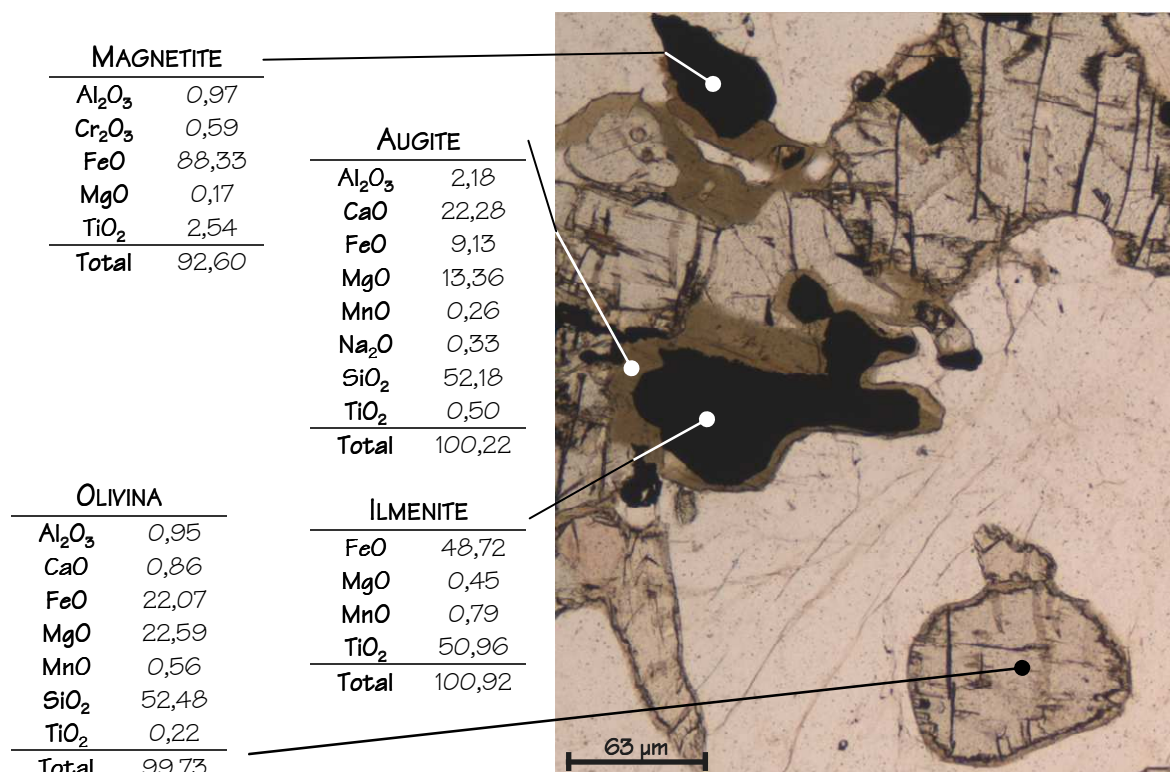


Figura 5.92 – Pormenor da amostra Bj 17 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicois paralelos) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

Os resultados das análises por microsonda electrónica (apresentados na figura 5.93) permitem constatar que existem minerais (actinolite, hornblenda e magnetite) cujos fechos de análise se encontram um pouco abaixo dos 100% ideais. Para o caso da actinolite e da magnetite, a justificação deste facto é novamente a falta da análise de Fe férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), uma vez que ambos os minerais podem ter na sua constituição o ião Fe<sup>3+</sup>. No caso da hornblenda, para além da ausência da análise de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existe ainda a presença de água na estrutura do mineral. A percentagem de água não foi analisada nem calculada, mas de acordo com Deer *et al.* (1997) ela pode variar entre 1 e 2%.

Na figura 5.94 estão representados alguns pormenores da amostra Bj 17 observados ao microscópio de luz transmitida e duas imagens de electrões retrodifundidos.

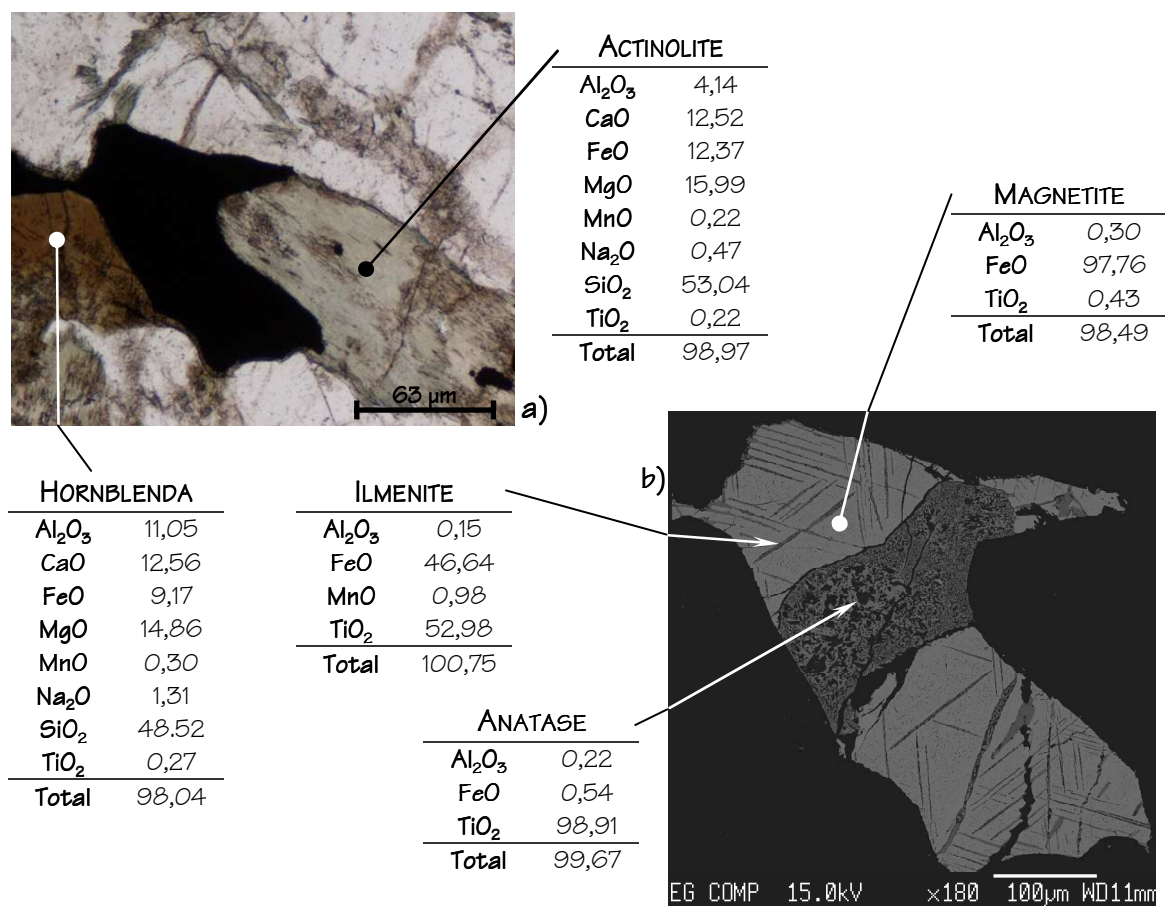


Figura 5.93 – Pormenor da amostra Bj 17 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicóis paralelos) (a) e imagem de electrões retrodifundidos (b) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos acima de 0,1%).

Da observação da figura 5.94 constata-se novamente que as análises para a magnetite fecham com um valor um pouco inferior a 100%. A justificação para este facto já foi referida anteriormente. Verifica-se ainda que no caso de alguns minerais a observação das respectivas imagens de electrões retrodifundidos evidenciam características interessantes. No caso da fotografia b) – imagem de electrões retrodifundidos do mineral presente no canto inferior direito da fotografia a), observa-se que a magnetite apresenta pequenas estrias de ilmenite. O mesmo acontece na fotografia c), que representa a imagem de electrões retrodifundidos do mineral localizado no canto superior esquerdo da fotografia a). O que à primeira vista parecia ser o mesmo mineral apresenta zonas diferenciadas onde a magnetite está novamente presente com pequenas

estrias de ilmenite. A presença de pirite e calcopirite foi também identificada, embora em quantidades muito pequenas.

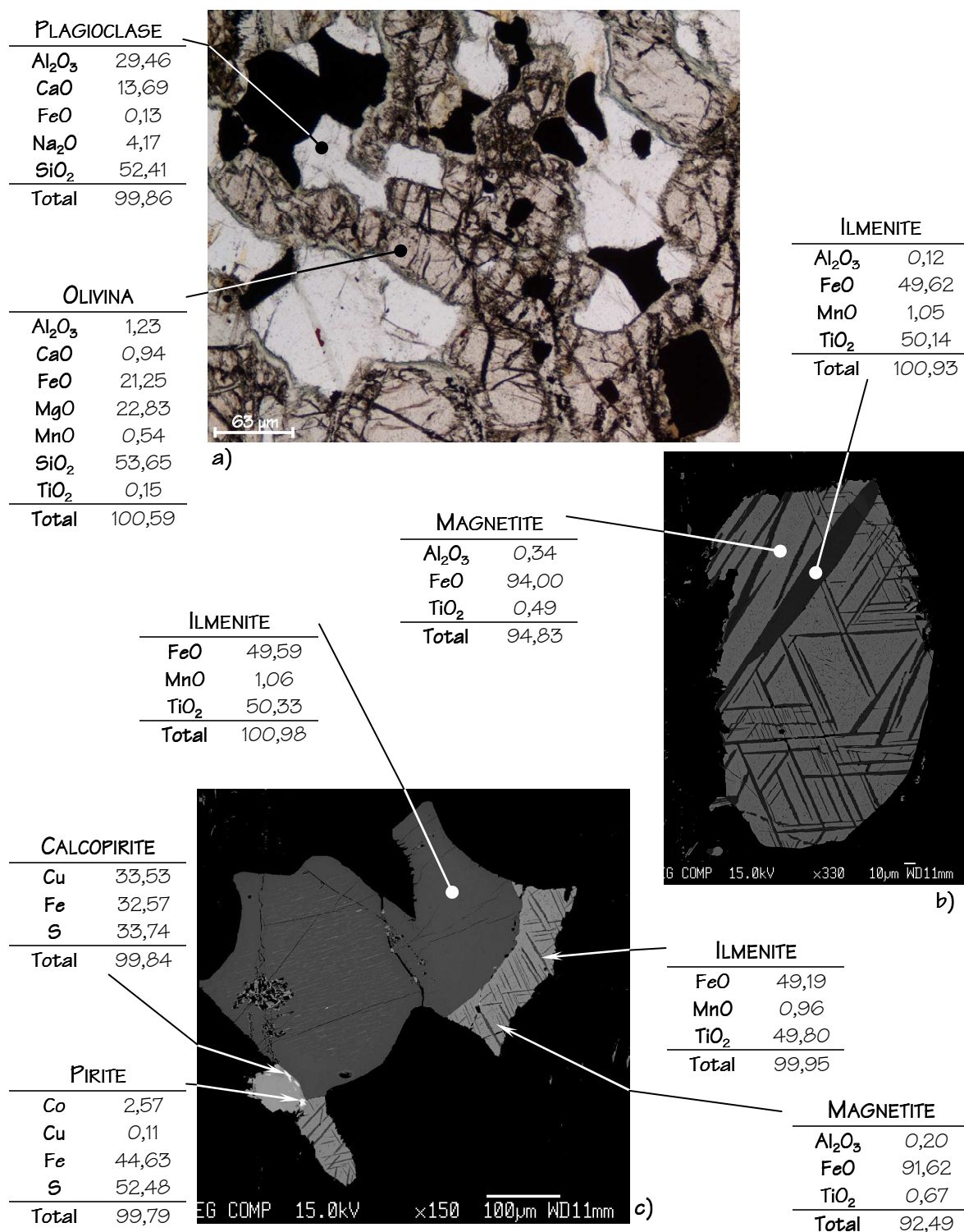


Figura 5.94 – Pormenor da amostra Bj 17 observado ao microscópio petrográfico de luz transmitida (nicos paralelos) (a) e imagens de electrões retrodifundidos (b e c) com os respectivos resumos das análises por microsonda electrónica (valores em % de óxidos e de elementos acima de 0,1%).

### 5.6.3. Extracção Química Selectiva Sequencial

Para a realização do estudo das fases suporte do As foram seleccionadas 2 amostras (Bj 17 e Bj 19) dos gabros de Beja. Tal como para as amostras de Escusa, no total foram analisados 5 elementos (As, Ca, Fe, Mg e Mn) devido às características mineralógicas das rochas. Na amostra Bj 17 foi realizado um duplicado.

No Quadro 5.26 podem observar-se não só os teores médios de As, Ca, Fe, Mg e Mn para as amostras de Beja que foram submetidas à extracção química selectiva sequencial, mas também o respectivo RSD%, que dá uma estimativa da precisão analítica.

**Quadro 5.26 – Teores médios de As, Ca, Fe, Mg e Mn e respectivo RSD% para as amostras de Escusa submetidas à extracção química selectiva sequencial com base em cinco réplicas.**

	Bj 17	Bj 19
As (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	5,0 / 1,56	3,2 / 6,43
Ca (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	47916 / 1,55	46924 / 1,00
Fe (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	39223 / 1,41	63600 / 1,37
Mg (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	20020 / 2,43	28557 / 0,85
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> ) / RSD (%)	621 / 0,43	901 / 0,85

A observação do Quadro 5.26 permite concluir que os teores médios de As, Ca, Fe, Mg e Mn determinados nas 5 réplicas efectuadas às amostras Bj 17 e Bj 19 não diferem muito dos apresentados no Anexo III. Regra geral, os valores de RSD% calculados enquadram-se abaixo dos valores que Ribani *et al.* (2004) consideram como valor máximo para elementos traço (20%) e maiores (2%). A única excepção é o caso do Mg na amostra Bj 17, que supera em 0,43% aquele valor máximo. Isto pode ter sido devido a erros de pesagem, diluição, perda de solução, etc. ou mesmo instabilidade do equipamento de análise. Apesar disso, considerou-se que as análises de Mg na amostra Bj 17 foram minimamente precisas e que reflectem a concentração de Mg existente.

Nas figuras 5.95 a 5.100 apresentam-se, relativamente à amostra Bj 17, as curvas cinéticas cumulativas de dissolução com os patamares de extracção de cada reagente para os 5 elementos analisados e as diferentes percentagens de extracção. O Quadro 5.27 indica, relativamente à mesma amostra e aos mesmos elementos, os teores

totais extraídos em cada etapa, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas.

Observando de forma integrada as figuras 5.95 a 5.100 e o Quadro 5.27, é possível afirmar que:

- No que respeita ao As (Fig. 4.95), verifica-se que as 2 curvas cinéticas evoluem de modo similar, pelo que só se comentarão os resultados obtidos relativamente à amostra Bj 17. Das 7 etapas que constituem a extracção química selectiva sequencial, o As foi extraído em 6 delas. As etapas onde foram registadas as maiores percentagens de extracção compreendem os reagentes acetato de amónio (24% – 1,3 mg.l<sup>-1</sup>), reagente de Tamm no escuro (26% – 1,4 mg.l<sup>-1</sup>) e reagente de Tamm sob radiação U. V. (24% – 1,3 mg.l<sup>-1</sup>). Os valores mais baixos de percentagem de extracção foram obtidos com o cloridrato de hidroxilamina, peróxido de hidrogénio a 30% e mistura triácida. Relativamente ao primeiro reagente, foi extraído um teor de 0,2 mg.l<sup>-1</sup> de As (4%), enquanto que os segundo e

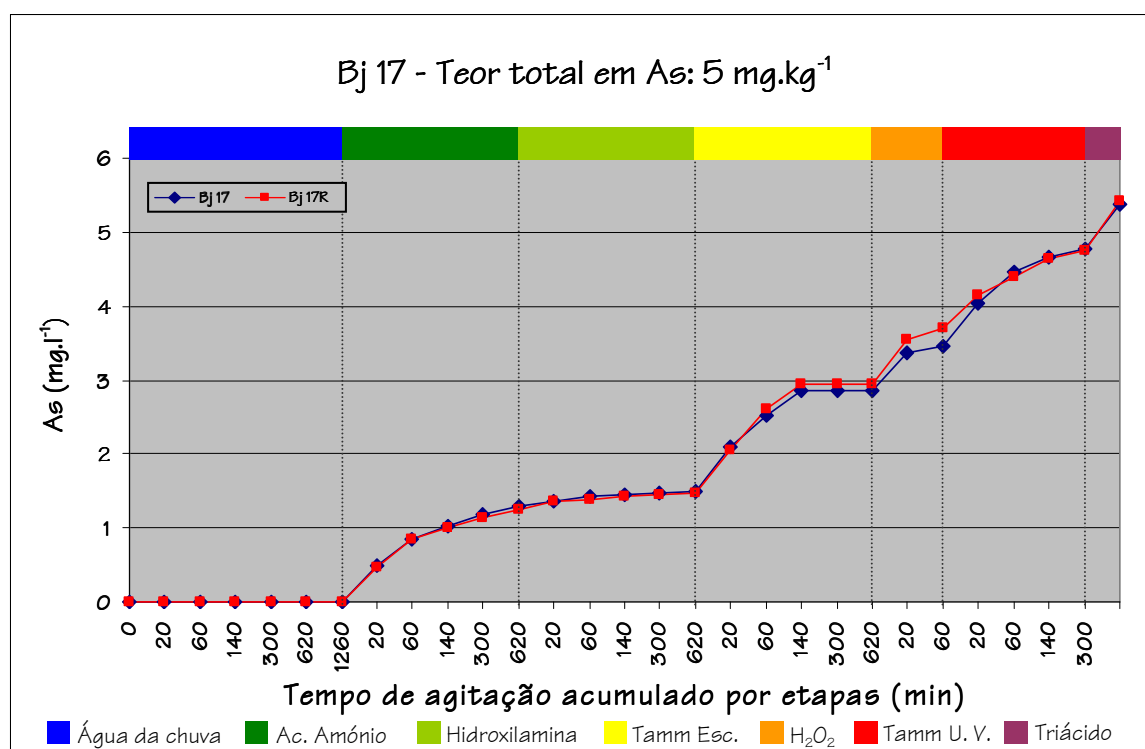


Figura 5.95 – Curva cinética cumulativa do As para a amostra Bj 17.

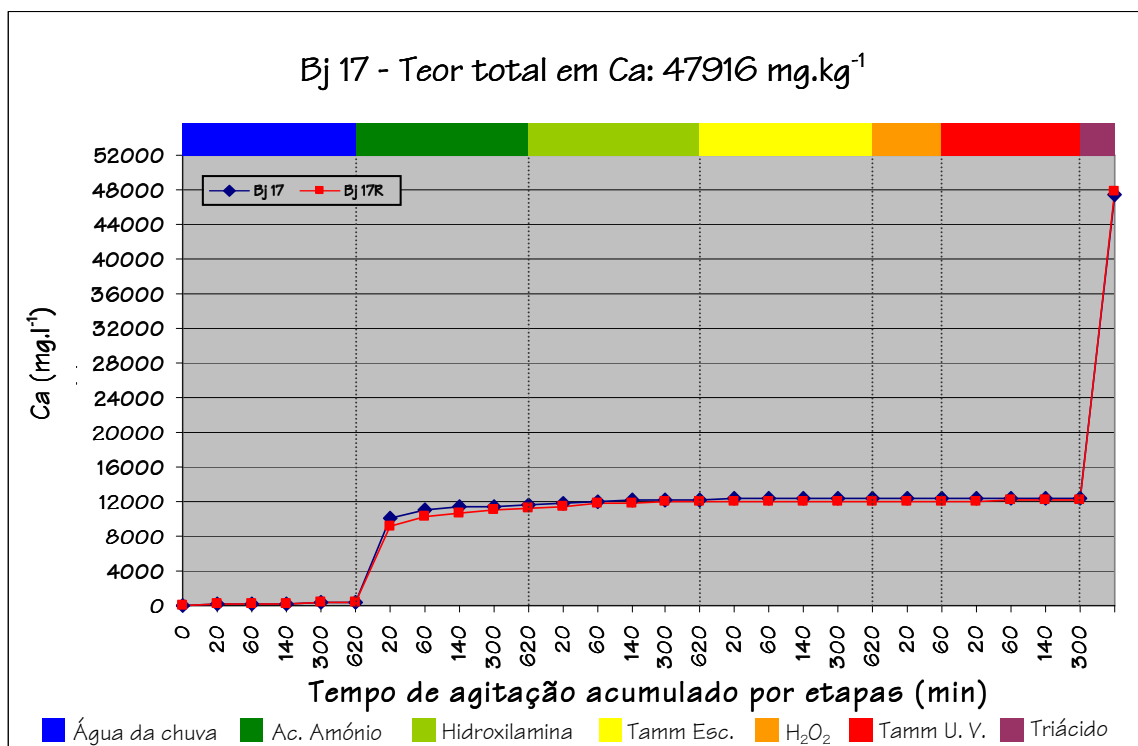
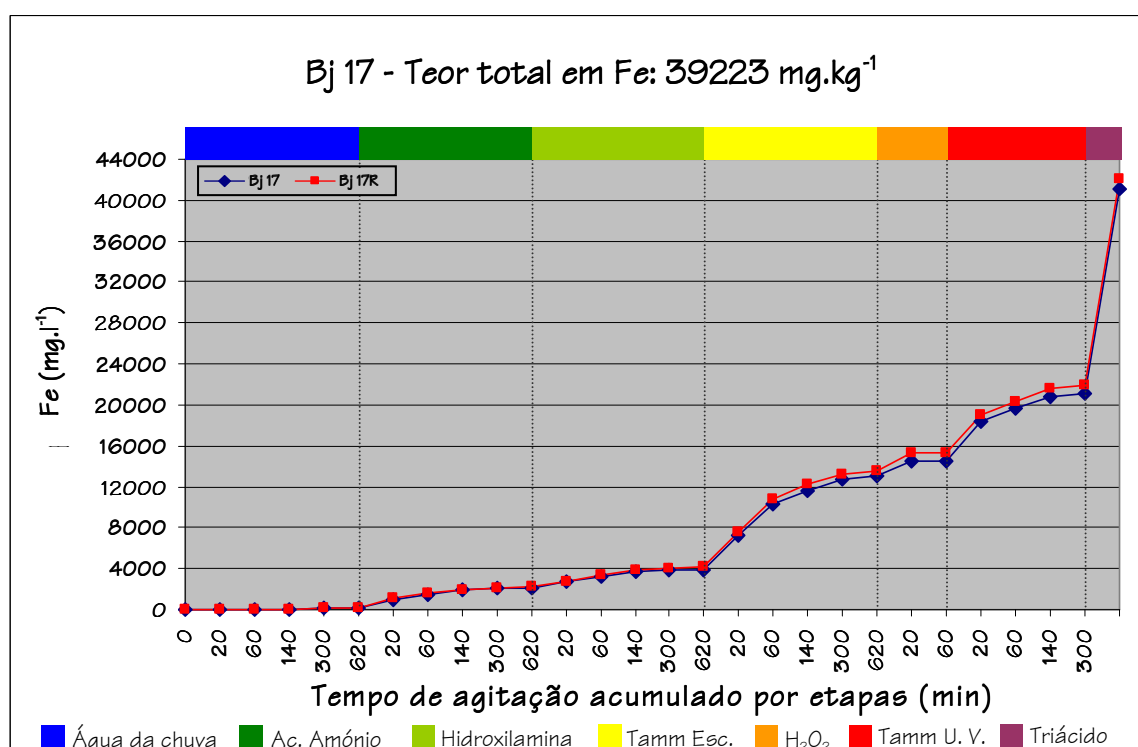


Figura 5.96 – Curva cinética cumulativa do Ca para a amostra Bj 17.





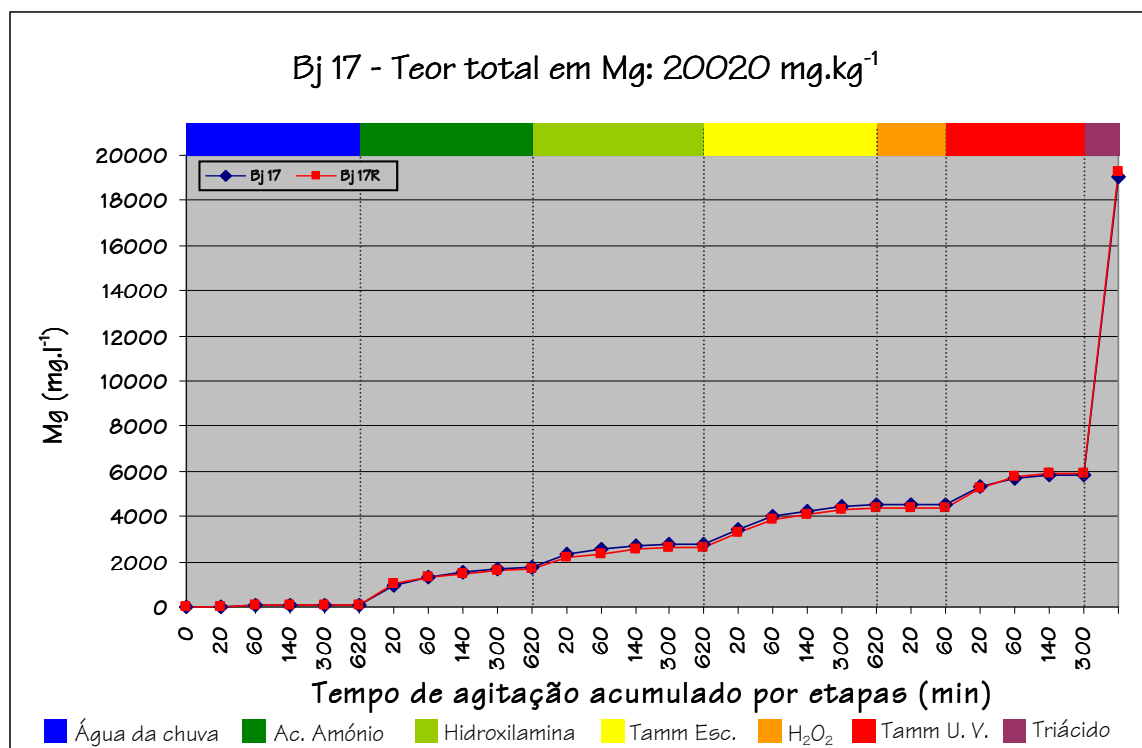


Figura 5.98 – Curva cinética cumulativa do Mg para a amostra Bj 17.

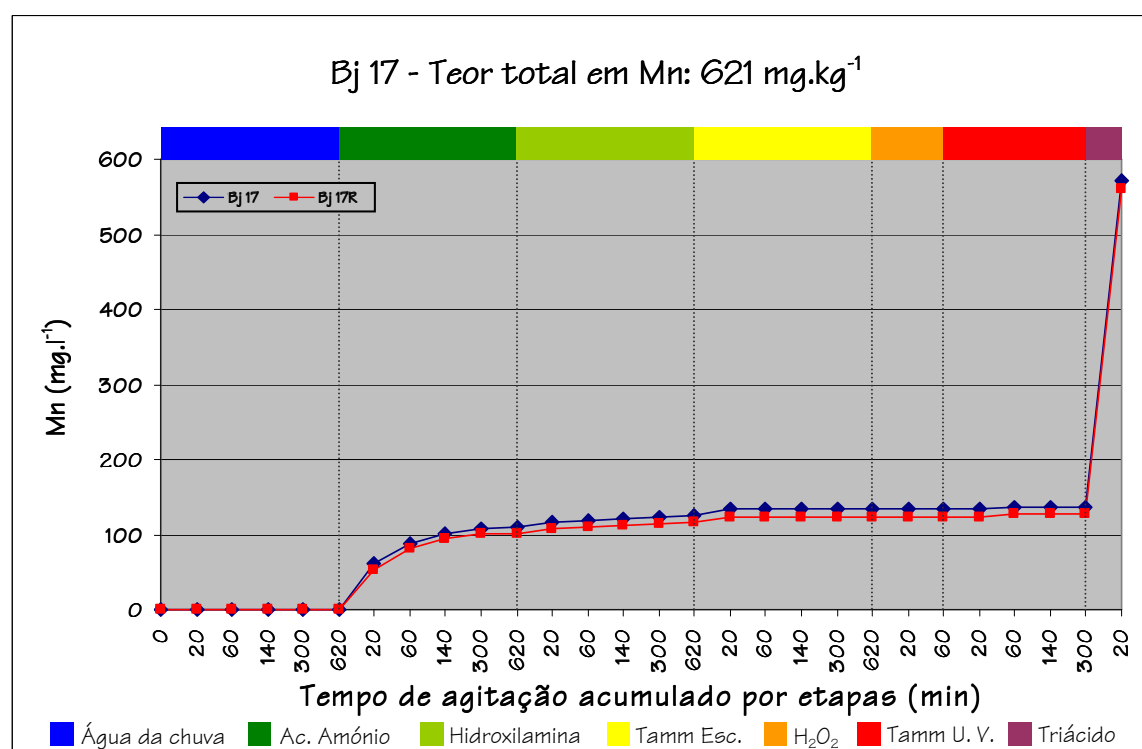


Figura 5.99 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra Bj 17.

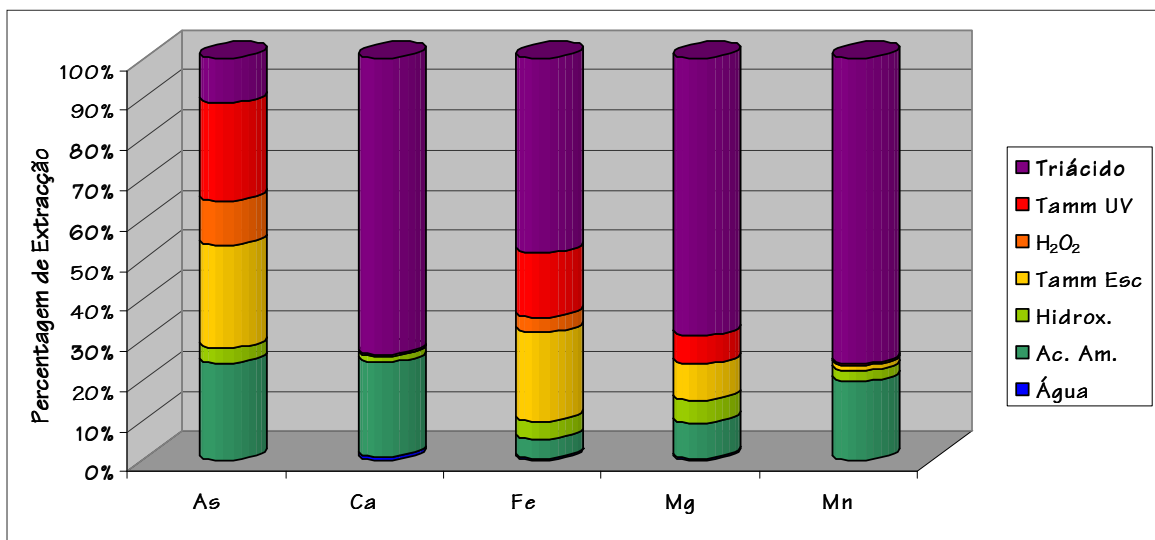


Figura 5.100 – Percentagens de extração de As, Ca, Fe, Mg e Mn para a amostra Bj 17.

Quadro 5.27 – Teores de As, Ca, Fe, Mg e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras Bj 17 e Bj 17R.

	As	Ca	Fe	Mg	Mn
Água da chuva	0,0	326	96	83	0
	0,0	327	98	88	0
Acetato de amónio	1,3	11220	1987	1678	111
	1,3	10898	2101	1555	102
Cloridrato de hidroxilamina	0,2	726	1847	1044	15
	0,2	761	1923	998	15
Reagente de Tamm no escuro	1,4	100	9096	1721	8
	1,5	91	9409	1744	8
Peróxido de hidrogénio a 30%	0,6	0	1534	0	0
	0,8	0	1768	0	0
Reagente de Tamm sob U. V.	1,3	45	6587	1344	2
	1,0	46	6644	1541	3
Mistura triácida	0,6	35070	19890	13197	436
	0,7	35594	20076	13352	433
Teor total extraído	5,4	47487	41037	19067	572
	5,5	47717	42019	19278	560
Teor total da amostra (mg.kg <sup>-1</sup> )	5,0	47916	39223	20020	621
Índice de fiabilidade (%)	108,0	99,1	104,6	95,2	92,1
	110,0	99,6	107,1	96,3	90,2

Nota: Unidades em mg.l<sup>-1</sup>, excepto se indicado em contrário.

e terceiros reagentes foram responsáveis por extrair para a solução 0,6 mg.l<sup>-1</sup> de As (11%) em cada uma das etapas;



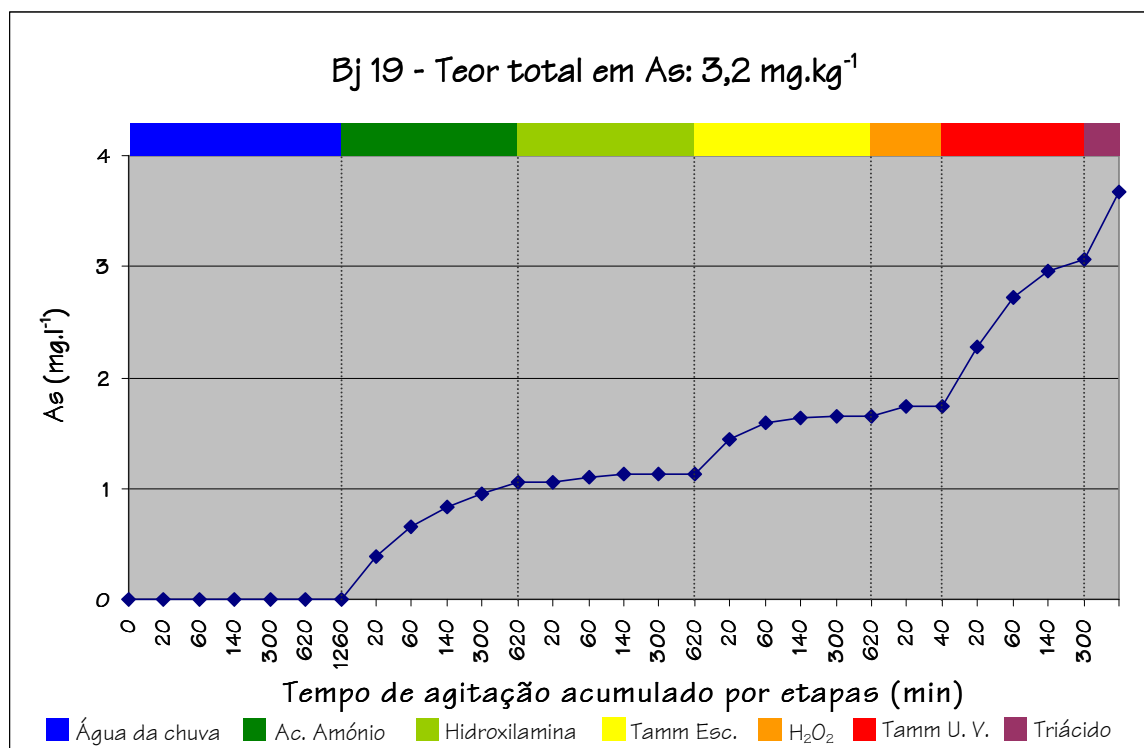
- O Ca caracteriza-se por apresentar um comportamento muito semelhante entre a amostra original e no respectivo duplicado. Nota-se que este elemento foi fortemente extraído pelo acetato de amónio ( $11220 \text{ mg.l}^{-1}$  – 24% de extracção) e pela decomposição com a mistura triácida ( $35070 \text{ mg.l}^{-1}$  – 74% de extracção). O restante Ca foi extraído nas etapas que envolveram o contacto da amostra Bj 17 com a água da chuva, cloridrato de hidroxilamina e reagente de Tamm no escuro e sob radiação U. V., onde foram solubilizados  $326$ ,  $726$ ,  $100$  e  $45 \text{ mg.l}^{-1}$  de Ca, respectivamente. A extracção com peróxido de hidrogénio a 30% foi incapaz de extrair Ca da amostra de rocha em questão de maneira a obterem-se teores detectáveis em solução;
- No caso do Fe houve novamente uma concordância entre as curvas cinéticas cumulativas das amostras Bj 17 e Bj 17R. Para este metal verificou-se que a extracção ocorreu em todas as etapas da extracção química selectiva sequencial. A agitação com água da chuva foi a etapa que extraiu menores teores de Fe –  $96 \text{ mg.l}^{-1}$  (equivalendo a uma percentagem de extracção de 0,2%), enquanto que a decomposição com mistura triácida foi a etapa que extraiu maiores quantidades de Fe –  $19890 \text{ mg.l}^{-1}$  (correspondendo a um percentual de extracção de 48%). A agitação com acetato de amónio foi responsável por extrair quase 5% do Fe ( $1987 \text{ mg.l}^{-1}$ ) disponibilizado na amostra em estudo, valor muito semelhante ao obtido com cloridrato de hidroxilamina (também quase 5% –  $1847 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Já a agitação com reagente de Tamm na ausência de luz foi responsável pela extracção de  $9096 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe (22%). As agitações com peróxido de hidrogénio a 30% e com reagente de Tamm sob radiação U. V. extraíram cerca de  $1534 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe (4%) e  $6587 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe (16%), respectivamente;
- A sobreposição das curvas cinéticas do Mg para a amostra Bj 17 e respectivo duplicado é quase total. A maior percentagem de extracção foi obtida durante a última etapa da sequência, onde foram extraídos  $13197 \text{ mg.l}^{-1}$  de Mg, correspondendo a 69% do teor total de Mg apresentado pela amostra Bj 17. O acetato de amónio e o reagente de Tamm na obscuridade extraíram percentagens

semelhantes entre si – cerca de 9% em cada etapa (1678 mg.l<sup>-1</sup> de Mg para o acetato de amónio e 1721 mg.l<sup>-1</sup> do mesmo elemento para o reagente de Tamm no escuro). As extracções com cloridrato de hidroxilamina e com reagente de Tamm sob radiação U. V. dissolveram 1044 e 1344 mg.l<sup>-1</sup> daquele metal, o que corresponde a percentagens de extracção de 5 e 7%, respectivamente. A agitação com água da chuva extraiu cerca de 83 mg.l<sup>-1</sup> de Mg, enquanto que o ataque com peróxido de hidrogénio não extraiu para a solução teores detectáveis de Mg;

- Também para o caso do Mn se obteve uma boa correspondência entre as duas curvas cinéticas cumulativas. O Mn apresenta um comportamento muito semelhante ao do Ca, na medida em que apesar dos teores extraídos terem sido diferentes, os reagentes responsáveis pela extracção de Mn foram os mesmos do que para o Ca. Assim, este elemento foi extraído quase na sua totalidade na última etapa da sequência de extracção (decomposição com mistura triácida). Esta etapa extraiu 436 mg.l<sup>-1</sup> de Mn, cerca de 76% do total existente na amostra. As restantes etapas capazes de extrair Mn foram as agitações com acetato de amónio (111 mg.l<sup>-1</sup>), com cloridrato de hidroxilamina (15 mg.l<sup>-1</sup>), com reagente de Tamm na obscuridade (8 mg.l<sup>-1</sup>) e esse mesmo reagente mas sob radiação U. V. (2 mg.l<sup>-1</sup>).

As figuras 5.101 a 5.105 representam, relativamente à amostra Bj 19, as curvas cinéticas cumulativas de dissolução apresentando os respectivos patamares de extracção para cada um dos reagentes seleccionados e para os 5 elementos analisados. A figura 5.106 revela, para a mesma amostra, as diferentes percentagens de extracção dos diferentes elementos em estudo. O Quadro 5.28 indica os teores totais extraídos em cada etapa, os índices de fiabilidade (IF) e a soma dos teores parciais extraídos após a conclusão da totalidade das etapas.

Observando conjugadamente as figuras 5.101 a 5.106 e o Quadro 5.28, constata-se que:



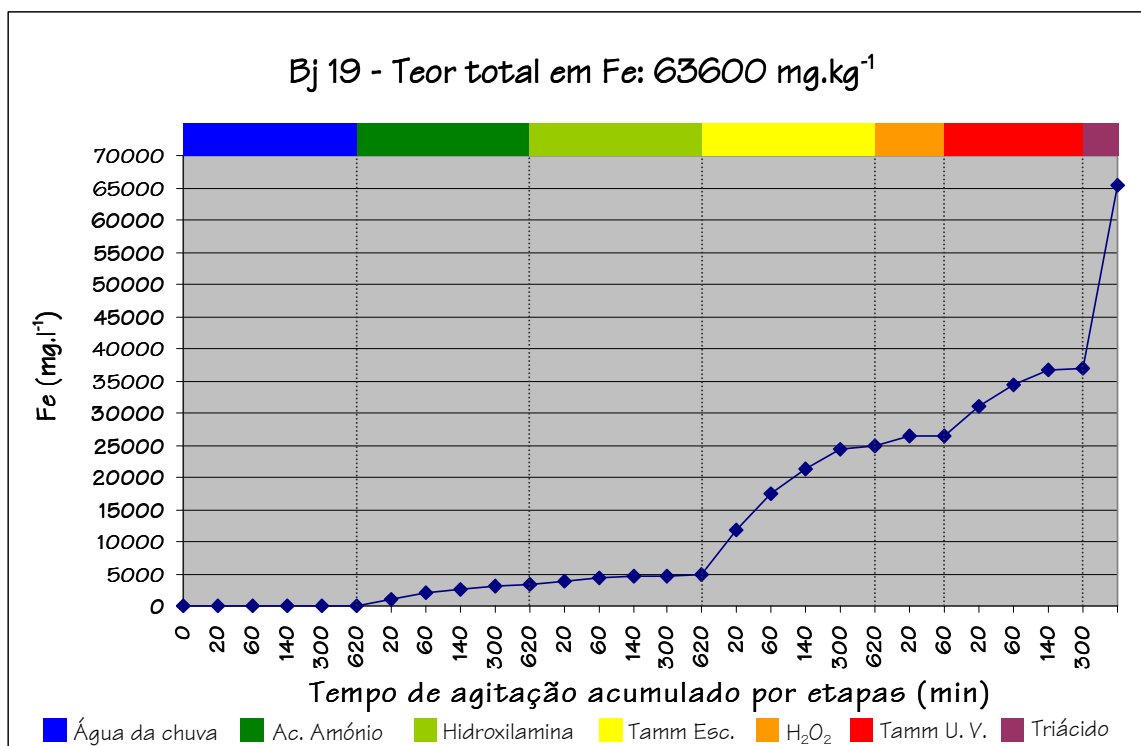


Figura 5.103 – Curva cinética cumulativa do Fe para a amostra Bj 19.

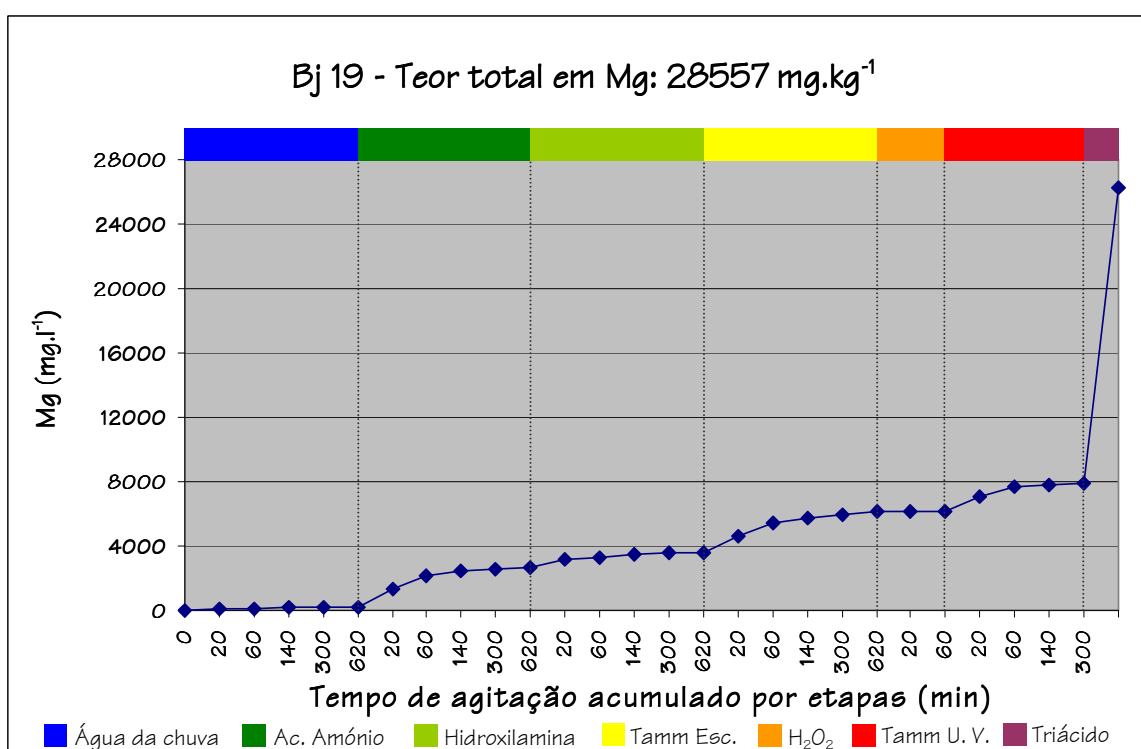


Figura 5.104 – Curva cinética cumulativa do Mg para a amostra Bj 19.

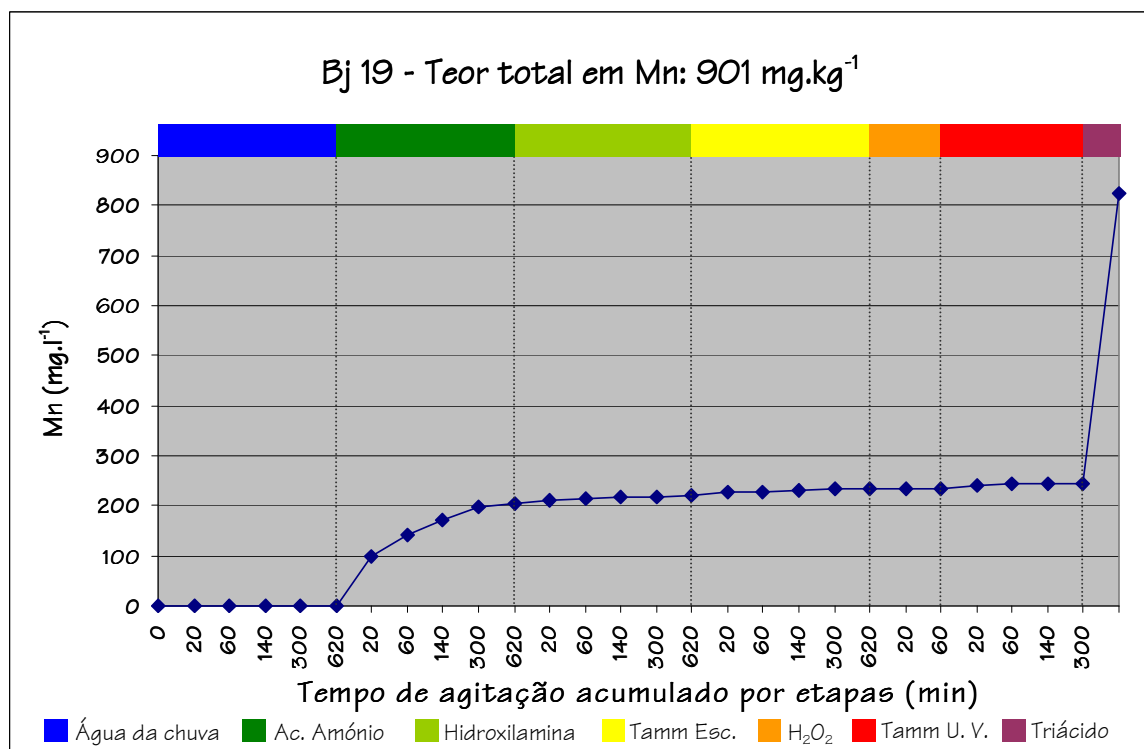


Figura 5.105 – Curva cinética cumulativa do Mn para a amostra Bj 19.

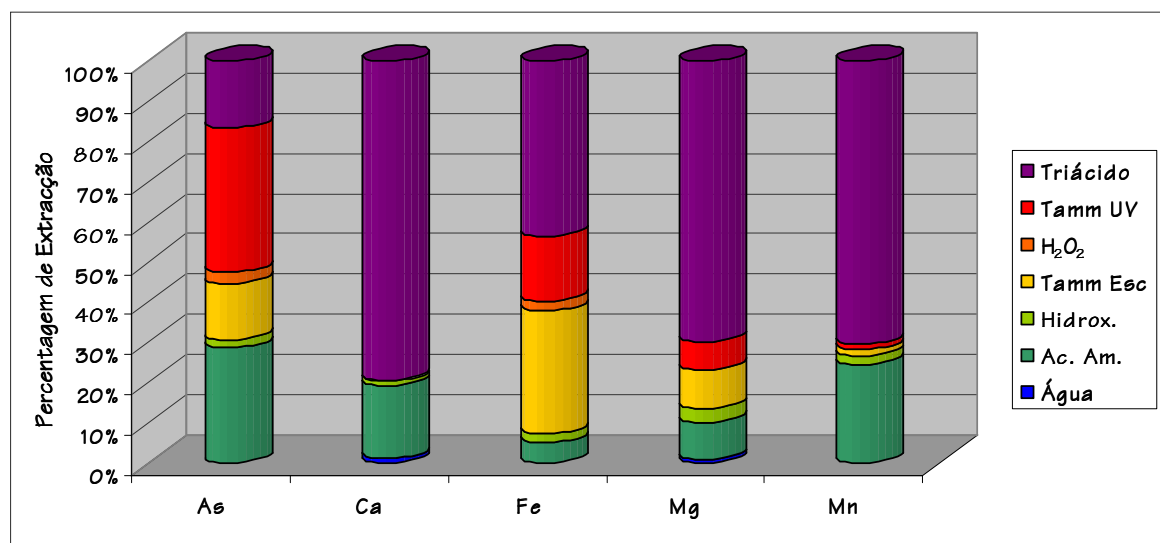


Figura 5.106 – Percentagens de extração de As, Ca, Fe, Mg e Mn para a amostra Bj 19.

- A extração do As distribui-se por 6 das 7 etapas que constituem a extração química selectiva sequencial; a única etapa que não extraiu teores detectáveis foi a agitação com água da chuva. Os reagentes que mais contribuíram para dissolução do As foram o reagente de Tamm sob incidência de radiação U. V.

(foram solubilizados  $1,3 \text{ mg.l}^{-1}$  de As – 36%) e o acetato de amónio (foram mobilizados  $1,1 \text{ mg.l}^{-1}$  de As – 29%). Apesar de terem contribuído com As para a solução, as agitações com reagente de Tamm no escuro, com peróxido de hidrogénio a 30% e com cloridrato de hidroxilamina revelaram-se pouco eficazes na extracção desse elemento. Os percentuais de extracção para estes reagentes foram de 14% ( $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ), 3% ( $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ ) e 2% (um pouco menos que  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ ), respectivamente;

Quadro 5.28 – Teores de As, Ca, Fe, Mg e Mn extraídos em cada etapa, índices de fiabilidade e teores totais extraídos para as amostras Bj 19.

	As	Ca	Fe	Mg	Mn
Água da chuva	0	538	67	253	0
Acetato de amónio	1,1	8329	3238	2431	203
Cloridrato de hidroxilamina	0,1	555	1477	897	17
Reagente de Tamm no escuro	0,5	110	20046	2559	13
Peróxido de hidrogénio a 30%	0,1	0	1553	0	0
Reagente de Tamm sob U. V.	1,3	24	10541	1784	11
Mistura triácida	0,6	36549	28495	18365	589
Teor total extraído	3,7	46105	65417	26289	833
Teor total da amostra ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	3,2	46924	63600	28557	901
Índice de fiabilidade (%)	115,6	98,3	102,9	92,1	92,5

- A extracção do Ca, ocorreu fundamentalmente na última etapa da sequência (a decomposição com mistura triácida), onde se extraiu 79% do Ca existente na amostra ( $36500 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Apesar deste facto, o Ca também foi extraído pelo acetato de amónio (18%, o que corresponde a um teor em solução de  $8319 \text{ mg.l}^{-1}$ ), pela água da chuva (1%, o que equivale a um teor solubilizado de  $538 \text{ mg.l}^{-1}$ ), pelo cloridrato de hidroxilamina (1%, o que significa que foram disponibilizados  $555 \text{ mg.l}^{-1}$  de Ca) e pelo reagente de Tamm na obscuridade e sob radiação U. V., embora nestes 2 últimos casos as percentagens de extracção tenham sido significativamente baixas (menos que 0,2%), o que justifica a sua não representação na figura 5.106. A agitação com peróxido de hidrogénio a 30% não extraiu qualquer teor detectável de Ca em solução;

- Os reagentes que extraíram os maiores teores de Fe foram a mistura triácida, o reagente de Tamm na obscuridade e o reagente de Tamm sob radiação U. V. O primeiro reagente foi capaz de extrair 28495 mg.l<sup>-1</sup> de Fe (praticamente 44% do total de Fe existente na amostra Bj 19). O reagente de Tamm na obscuridade extraiu 20046 mg.l<sup>-1</sup> do metal em questão (31%), enquanto que este mesmo reagente sob radiação U. V. extraiu 10541 mg.l<sup>-1</sup> de Fe. Houve também a mobilização de algum Fe quando a amostra foi agitada com acetato de amónio (5%, o que equivaleu a 3238 mg.l<sup>-1</sup> de Fe em solução), com peróxido de hidrogénio a 30% (sensivelmente 2%, correspondendo a um teor de 1553 mg.l<sup>-1</sup> de Fe), com cloridrato de hidroxilamina (cerca de 2%, o que significa que foram extraídos 1477 mg.l<sup>-1</sup> de Fe) e com água da chuva (0,1%, o que representou um teor extraído de 67 mg.l<sup>-1</sup>);
- Apesar do Mg ter sido extraído em quase todas as etapas (somente a agitação com peróxido de hidrogénio é que não solubilizou teores detectáveis de Mg para a solução), este elemento foi essencialmente extraído na última etapa da sequência de extracção (70% de percentagem de extracção para decomposição com a mistura triácida). Os restantes 30% distribuem-se pelas extracções durante as agitações com água da chuva (253 mg.l<sup>-1</sup>, 1%), acetato de amónio (2431 mg.l<sup>-1</sup>, 9%), cloridrato de hidroxilamina (897 mg.l<sup>-1</sup>, 3%), reagente de Tamm no escuro (2559 mg.l<sup>-1</sup>, 10%) e reagente de Tamm sob incidência de radiação U. V. (1784, 7%);
- Uma vez mais, comportamento do Mn apresenta muitas semelhanças com o do Ca. As etapas responsáveis pelas maiores percentagens de extracção, e consequentemente pelos maiores teores de Mn em solução, foram a decomposição com a mistura triácida (foram extraídos 589 mg.l<sup>-1</sup> de Mn – 70%) e o acetato de amónio (foram solubilizados 203 mg.l<sup>-1</sup> de Mn – 25%). O cloridrato de hidroxilamina e o reagente de Tamm na obscuridade foram responsáveis por mobilizar, cada um, cerca de 2% do Mn existente na amostra Bj 19, enquanto que o reagente de Tamm sob radiação U. V. não extraiu mais do que 11 mg.l<sup>-1</sup> de Mn, o que corresponde a pouco mais do que 1%. As agitações com água da chuva e peróxido de hidrogénio a 30% não mobilizaram para a solução qualquer teor detectável de Mn.

## Síntese Interpretativa

Os resultados obtidos através da extracção química selectiva sequencial demonstraram que as amostras pertencentes ao gabros de Beja apresentaram um comportamento muito semelhante para os 5 elementos analisados – As, Ca, Fe, Mg e Mn.

Na figura 5.107 são observáveis as percentagens de extracção de As nas amostras Bj 17 e Bj 19 para cada reagente.

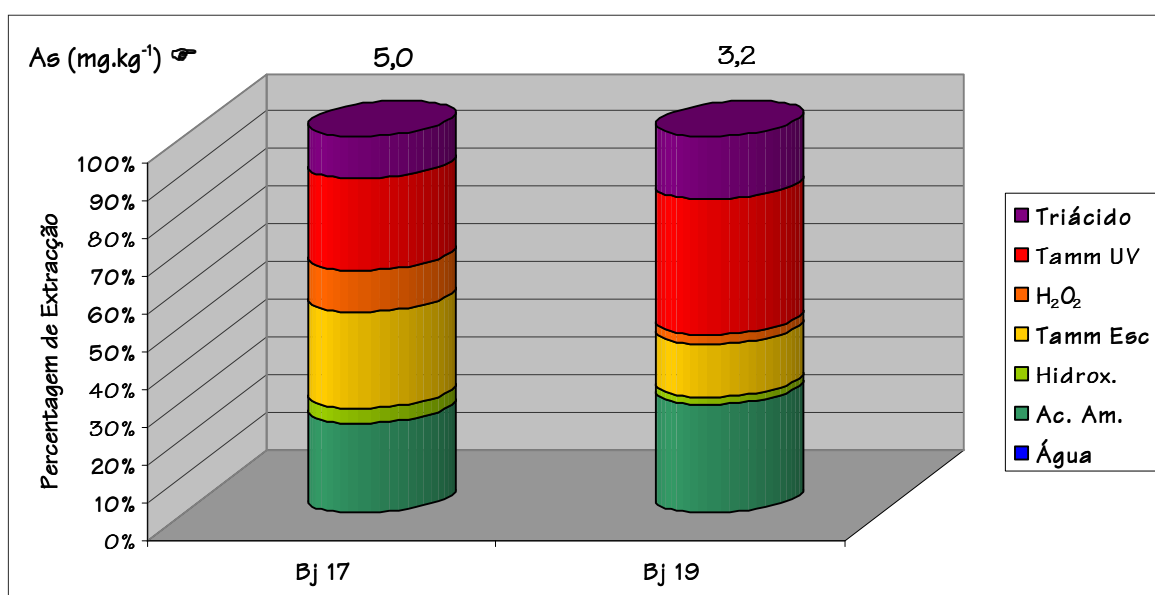


Figura 5.107 – Percentagens de extracção de As para as amostras de Beja.

Os dados obtidos permitem concluir que nas amostras Bj 17 e Bj 19 o As está associado a várias fases mineralógicas. As mais lábeis são os catiões de troca, que têm maior expressão na amostra Bj 19, havendo também algum As associado aos óxidos de Mn. As fases mineralógicas com maior importância em termos de retenção deste metalóide são os óxidos de Fe amorfos e cristalinos; na amostra Bj 17 a associação do As aos óxidos de Fe amorfos é mais acentuada do que na amostra Bj 19, mas o contrário acontece relativamente aos óxidos de Fe cristalinos. Durante a análise por microsonda electrónica não foram encontrados estes tipos de minerais. Nas amostras de Beja verificou-se também que o As está associado aos sulfuretos e/ou à matéria orgânica, com uma maior expressão na amostra Bj 17. Observando os resultados das análises por microsonda electrónica, verifica-se que na amostra Bj 17 foram encontrados sulfuretos



(Fig. 5.87), e apesar dos minerais analisados não serem portadores de As, haverá provavelmente sulfuretos que contêm As na sua rede cristalina (pirite por exemplo). Na amostra Bj 19 não foi encontrado este tipo de mineral, mas não se pode excluir a possibilidade da sua presença. Conclui-se ainda que parte do As disponibilizado para solução está associado a fases resistentes, tais como o resíduo silicatado e/ou óxidos e sulfuretos mais resistentes. Uma vez mais, as análises por microsonda electrónica não indicaram qualquer resultado nesse sentido.

A boa sobreposição verificada nas curvas de frequência cumulativa referentes à amostra Bj 17 e respectiva réplica permite concluir que não existiram erros de procedimento e/ou análise durante a execução da extracção química selectiva sequencial. Os resultados provenientes da análise de As nos brancos foram sempre nulos ou abaixo do limite de detecção do equipamento e os índices de fiabilidade variaram entre 108,0% (Bj 17) e 115,6% (Bj 19). Os valores de RSD% indicaram que se atingiu uma boa repetitividade analítica. O parâmetro em questão variou entre 3,55% e 4,22%.

As diferentes percentagens de extracção de Ca para os diversos reagentes utilizados na extracção química selectiva sequencial aplicada às duas amostras de Beja estudadas são apresentadas na figura 5.108.

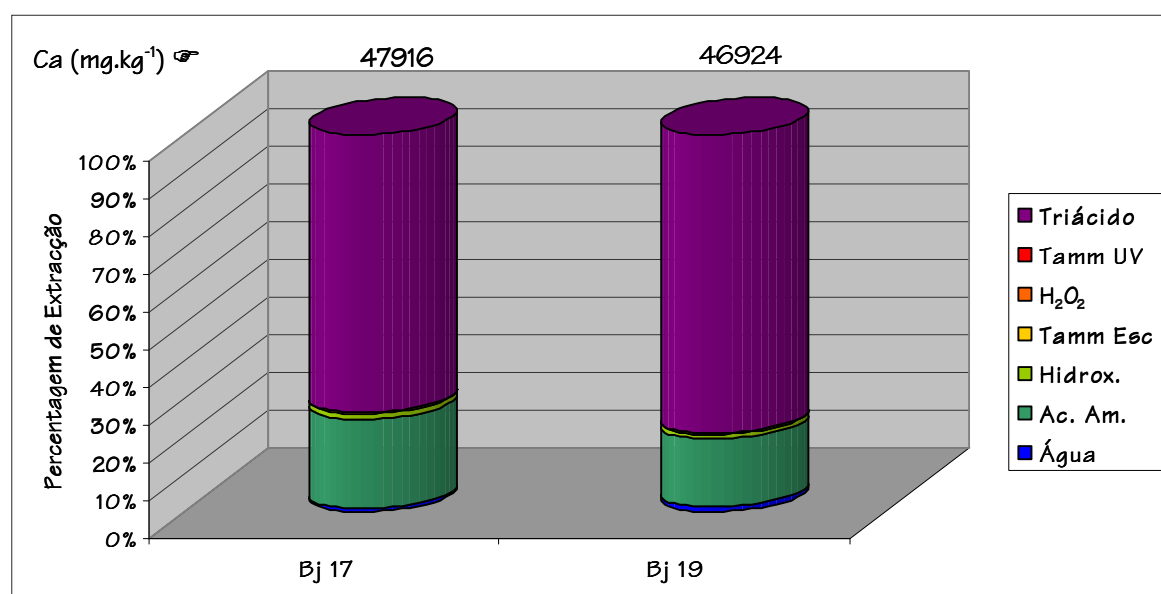


Figura 5.108 – Percentagens de extracção de Ca para as amostras de Beja.

Nota-se uma clara associação do Ca com o resíduo silicatado, o que era esperado devido ao contexto geológico dos gabros de Beja. A maioria dos minerais silicatados determinados por análise de microsonda electrónica possui Ca na sua constituição (Figs 5.92 a 5.94). Apesar da decomposição com a mistura triácida ser parcial, verifica-se que esses minerais têm um papel importante no que respeita aos teores de Ca determinados em solução. Este elemento encontra-se também associado aos catiões de troca e a fases hidrossolúveis. Apesar de esta última associação ser bastante fraca o elevado teor de Ca nas amostras faz com que sejam solubilizadas algumas centenas de mg.l<sup>-1</sup>. O mesmo acontece relativamente ao Ca associado aos óxidos de Mn (minerais não observados pela análise por microsonda electrónica)

Os resultados obtidos para as amostras Bj 17 e Bj 17R evidenciaram uma quase total sobreposição das curvas cinéticas cumulativas. Para este elemento também se obtiveram concentrações nulas ou abaixo do limite de detecção nas análises dos brancos e os índices de fiabilidade calculados (99,1 e 98,2, nas amostras Bj 17 e Bj 19, respectivamente) são aceitáveis. Os valores de RSD% entre 0,38 e 1,11% indicam que as análises de Ca atingiram uma boa repetitividade.

A extracção do Fe realizou-se ao longo das 7 etapas da extracção química selectiva sequencial (Fig. 5.109).

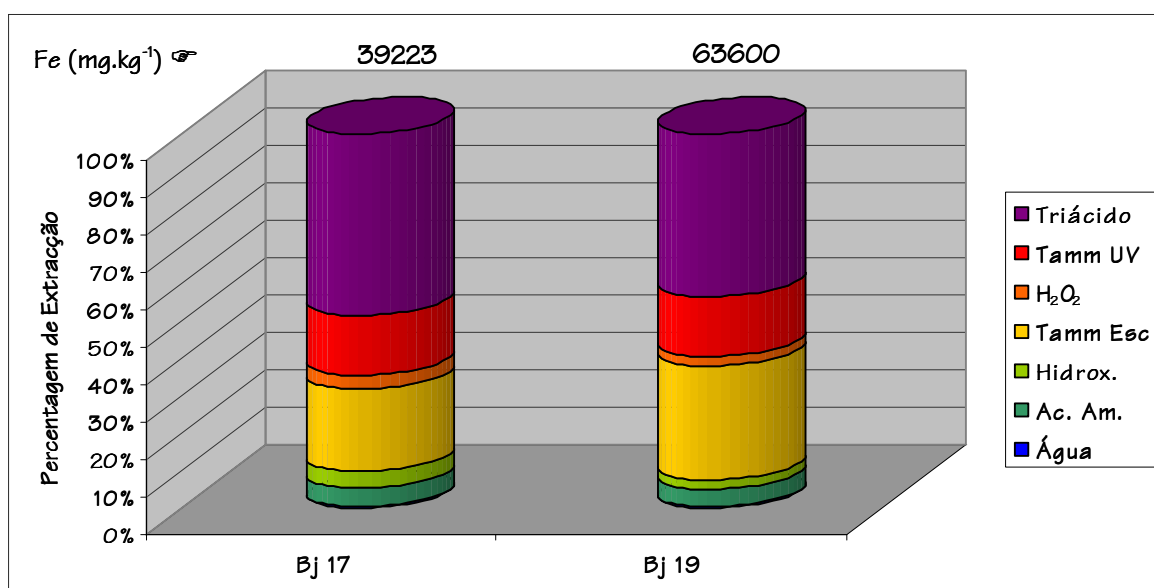


Figura 5.109 – Percentagens de extracção de Fe para as amostras de Beja.

Os resultados permitem concluir que este metal se encontra associado a uma variedade de fases mineralógicas. As fases mineralógicas hidrossolúveis são as menos importantes em termos de quantidade de Fe associada, seguindo-se os óxidos de Mn, os sulfuretos e finalmente os catiões de troca. Relativamente aos sulfuretos, a explicação dada relativamente ao As aplica-se no caso do Fe. Este metal encontra-se fortemente associado aos óxidos de Fe amorfos e cristalinos, embora a associação mais importante seja com os primeiros. Durante a análise por microsonda electrónica não foram identificados óxidos de Fe amorfos nem cristalinos, mas estes últimos podem estar associados à alteração da magnetite (originando hematite e/ou goetite) e terem passados despercebidos durante a análise por microsonda electrónica. A associação do Fe com as fases mineralógicas mais resistentes (resíduo silicatado e óxidos e sulfuretos mais resistentes) é bem marcada, reflectindo a presença de ilmenite e magnetite, como pode ser observado nas figuras 5.92 a 5.94.

Apesar de ligeiras diferenças registadas nas curvas cinéticas cumulativas de dissolução da amostra Bj 17 e do seu duplicado, considera-se que os resultados são bons e susceptíveis de serem analisados. Os teores de Fe nos brancos estiveram sempre abaixo do limite de detecção do equipamento (ou foram nulos), enquanto que os índices de fiabilidade calculados para as duas amostras foram de 104,6% para a amostra Bj 17 e de 102,9% para a amostra Bj 19. A gama dos valores de RSD% variou entre 0,29 e 0,87%.

Os resultados da extracção química selectiva sequencial realizada nas 2 amostras dos gabros de Beja evidenciaram que o Mg foi extraído em 6 das 7 etapas da sequência (Fig. 5.110).

A análise conjunta dos resultados permite concluir que a associação mais fraca é estabelecida com as fases hidrossolúveis, enquanto que a mais representativa relaciona-se com o resíduo silicatado e/ou óxidos e sulfuretos mais resistentes. A justificação dada para esta última associação baseia-se na presença de minerais tais como a actinolite, hornblenda, etc., que foram identificados por microsonda electrónica. Apesar destes minerais serem parcialmente decompostos pela mistura triácida, marcam a sua importância como fase suporte deste elemento. A associação do Mg faz-se também com

outras fases mineralógicas, tais como os catiões de troca, os óxidos de Mn e os óxidos de Fe (amorfo e cristalino).

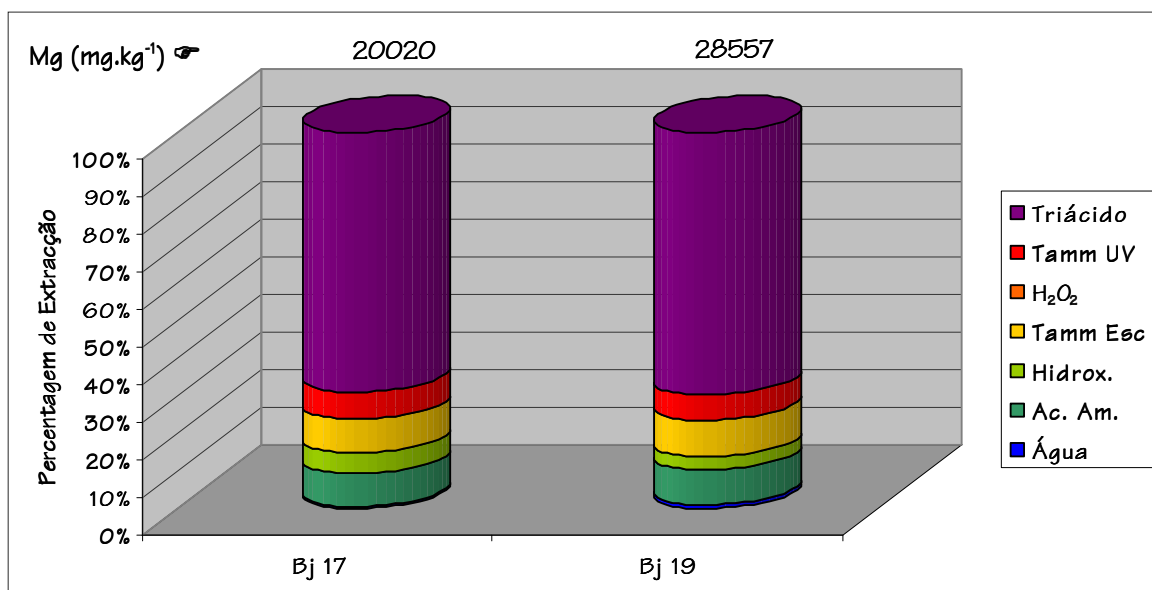


Figura 5.110 – Percentagens de extração de Mg para as amostras de Beja.

A sobreposição das curvas cinéticas cumulativas no caso da amostra Bj 17 foi quase total, o que demonstra que, mais uma vez, não se cometeram erros de procedimento laboratorial e/ou de análise. Relativamente aos brancos e aos índices de fiabilidade (IF), verifica-se que no caso dos primeiros as análises indicaram resultados nulos ou abaixo do limite de detecção do equipamento, enquanto que nos segundos os valores de IF para o Mg foram de 95,2 e 92,1%. Os valores de RSD% demonstraram que se atingiu uma boa repetibilidade analítica, pois os valores para aquele parâmetro variaram entre 0,86 e 1,58%.

Na figura 5.111 apresentam-se as percentagens de extração de Mn obtidas para as duas amostras de Beja estudadas.

A análise conjunta dos resultados permite concluir que o Mn está fundamentalmente associado aos catiões de troca e ao resíduo silicatado e/ou aos óxidos e sulfuretos mais resistentes, com predominância desta última fase. Este facto é explicado pela presença de ilmenite com Mn na sua composição química. Tal como já foi referido anteriormente, a presença de Mn na ilmenite deve-se à solução sólida que este

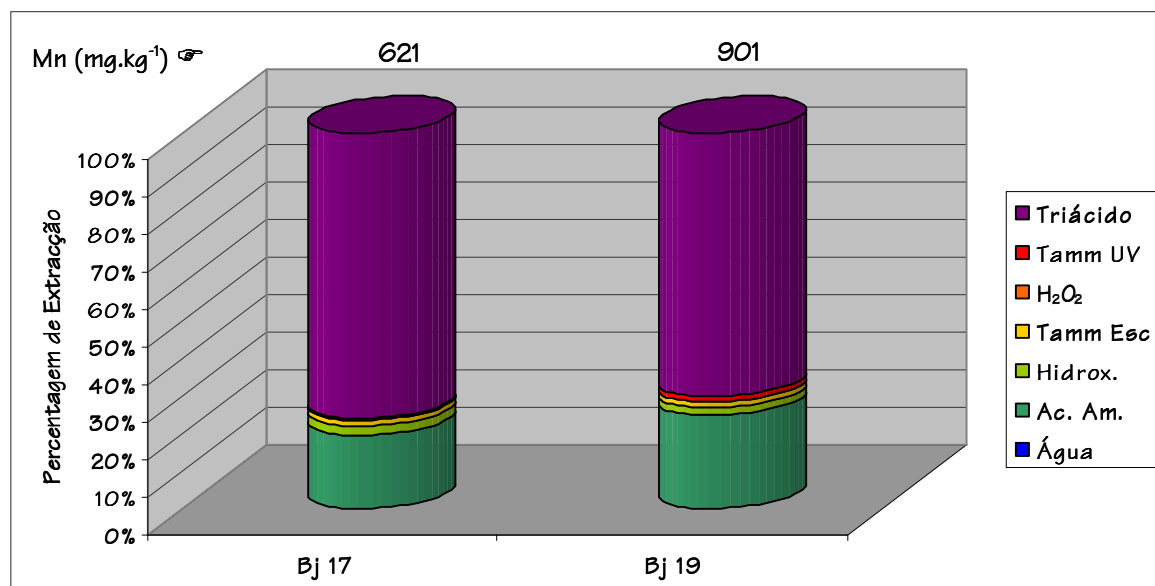


Figura 5.111 – Percentagens de extracção de Mn para as amostras de Beja.

mineral forma com a *geikielite* e com a pirofanite. A associação do elemento em causa com os óxidos de Mn e com os óxidos de Fe amorfo e cristalino também existe, mas apresenta uma importância muito baixa. Os resultados indicam que não existe Mn associado a fases hidrossolúveis nem aos sulfuretos e/ou à matéria orgânica em quantidades detectáveis.

Os resultados obtidos da amostra Bj 17R mostram uma evolução da curva cinética cumulativa muito semelhante à da amostra Bj 17, embora com percentagens de extracção um pouco mais elevadas na amostra original que pode ser imputada a uma deficiente diluição ou mesmo a um erro de análise. Apesar desse facto a diferença de teores não é relevante e por isso pode-se concluir que não houve erros de procedimento e/ou de análise significativos durante a execução desta técnica. Relativamente aos brancos, todas as análises de Mn originaram resultados nulos ou abaixo do limite de detecção do método de análise. O cálculo do índice de fiabilidade demonstrou valores aceitáveis (Bj 17 – 92,1%; Bj 19 – 92,7 %) e os valores de RSD% relativos à repetitividade dos resultados variaram entre 0,42% e 1,09%.

## 6. Estudos Laboratoriais para Avaliação da Mobilização do Arsénio

As diferentes litologias estudadas foram submetidas aos dois tipos de ensaios laboratoriais seleccionados (ensaio de coluna e agitação com hidrocarbonetos de origem petrolífera, já descritos no capítulo 3) para a concretização dos objectivos propostos. No entanto, as diferenças existentes nos resultados no que respeita aos teores de As implicaram que a execução dos ensaios de laboratório fosse diferenciada, consoante a litologia a estudar. Os ensaios de coluna foram realizados em 2 amostras pertencentes a Vila Flor (VF 7 e VF 10) e os ensaios de agitação com hidrocarbonetos derivados de petróleo nos granitos de Baião, nos solos de Cacia, nos sedimentos de Mamodeiro, nos calcários dolomíticos de Escusa e nos gabros de Beja.

Este capítulo é também a apresentação dos resultados obtidos ao longo deste estudo, mas pelas razões já apresentadas optou-se por criar uma secção individual. A evolução deste capítulo basear-se-á nos dois tipos de ensaios utilizados e não nas diferentes áreas de estudo, como tem vindo a ser habitual, pois caso contrário seria criado um capítulo bastante repetitivo e denso.

### 6.1. Ensaio de Coluna

#### 6.1.1. Vila Flor – Amostra VF 7

##### 6.1.1.1. Circulação com água desmineralizada

Nas figuras 6.1 e 6.2 é possível observar a evolução dos teores de As e as curvas cinéticas cumulativas relativas à extracção de As com água desmineralizada para as duas velocidades lineares utilizadas (0,019 e 0,039 cm.s<sup>-1</sup>). As curvas cinéticas de Fe e Mn não são apresentadas pois a extracção destes 2 elementos com água desmineralizada não originou teores detectáveis desses 2 elementos em solução.

O valor médio de RDS% para o As, calculado com base em 5 leituras realizadas a cerca de 10% das amostras analisadas, foi de 2,19%.

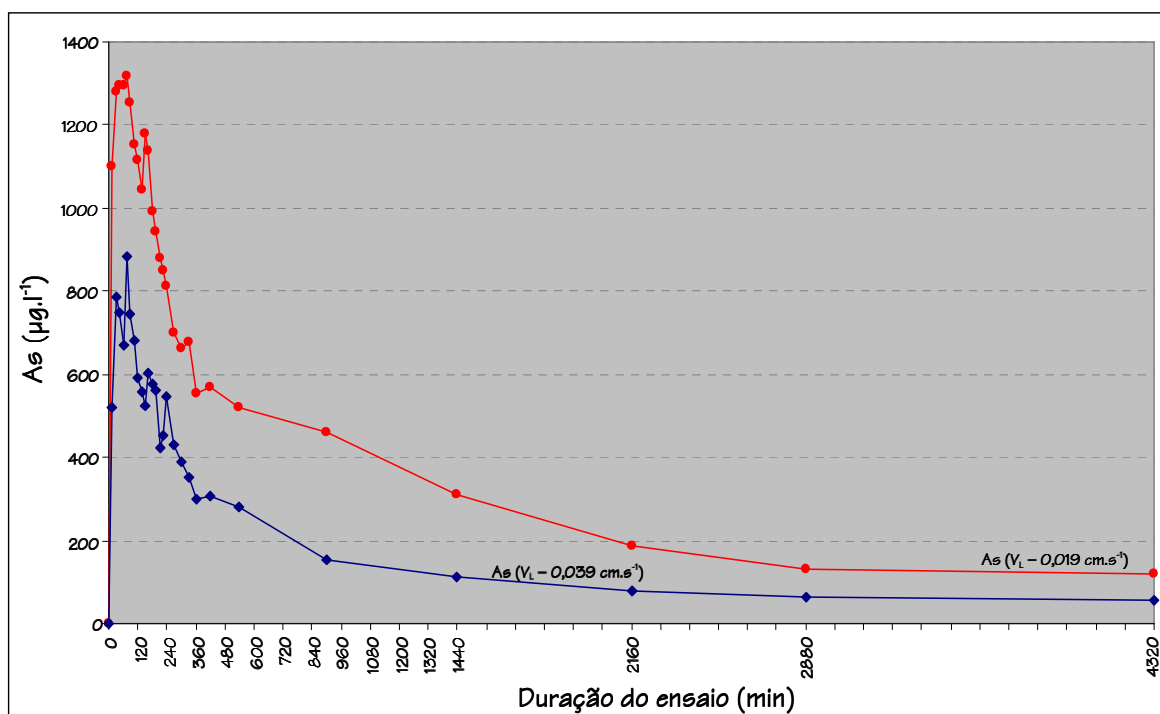


Figura 6.1 – Evolução das concentrações de As para as duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de água desmineralizada.

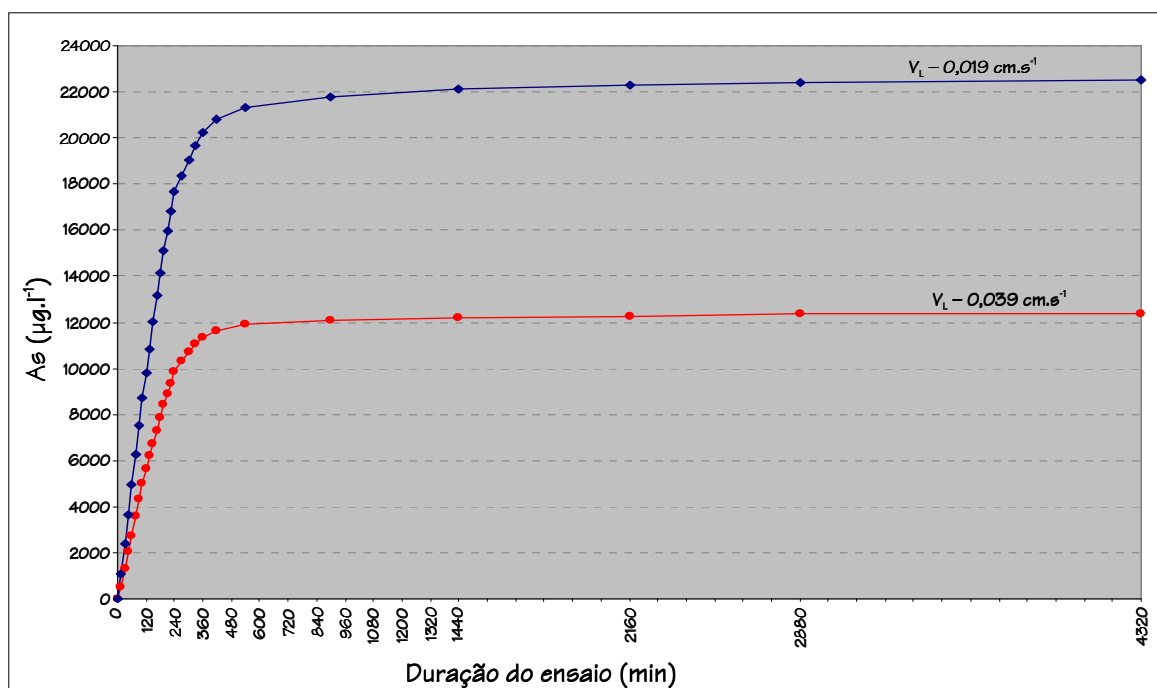


Figura 6.2 – Curvas cinéticas cumulativas de As relativas às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de água desmineralizada.

Na figura 6.3 pode observar-se a evolução dos valores de condutividade (eixo principal dos yy') e de pH (eixo secundário dos yy') ao longo do ensaio. A solução inicial apresentava um valor de pH de 6,4 e de condutividade de  $2,9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

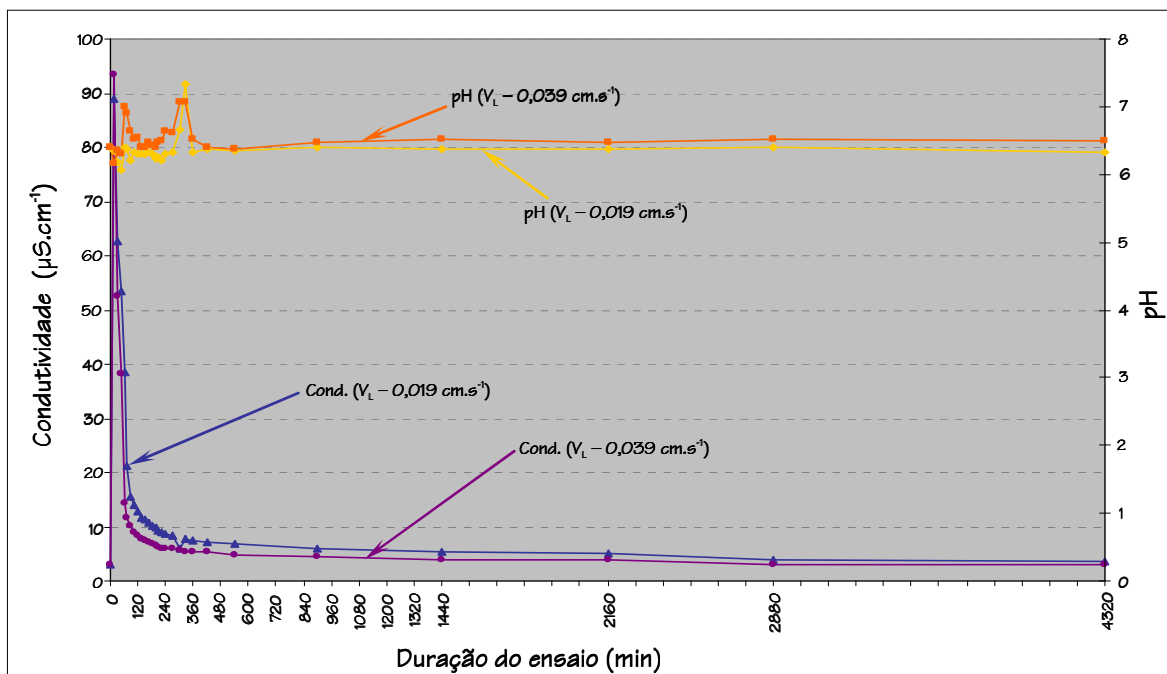


Figura 6.3 – Evolução dos valores de condutividade e pH relativa às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de água desmineralizada.

Os resultados obtidos demonstram que:

- Os teores de As extraídos aumentam até aos 90 e 75 min após o início do ensaio para a menor e maior velocidade linear, respectivamente. A partir destes intervalos de tempo, os teores em As extraídos diminuem gradualmente até serem atingidos valores de  $119 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $V_L = 0,019 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) e  $55 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $V_L = 0,039 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Estes teores são inferiores aos extraídos durante o primeiro intervalo de amostragem em cerca de 10 vezes. A extracção do As é mais intensa durante os primeiros 210 min após o início da bombagem. Este facto sugere que o As é facilmente extraível, indicando que o elemento em causa está associado a fases facilmente mobilizáveis. As curvas cinéticas cumulativas demonstram claramente que a mobilização do As das rochas para a solução é inversamente proporcional à velocidade de fluxo, ou seja, quanto maior a velocidade de fluxo, menores



concentrações de As existem na solução final; quando a velocidade de fluxo aumentou para cerca do dobro, os teores de As finais acumulados diminuíram para aproximadamente metade. Isto deve-se ao facto de os tempos de residência/contacto da solução com a rocha serem menores, pelo que se conclui que os parâmetros tempo de residência e concentração de As na solução final são directamente proporcionais. Os resultados da extracção química selectiva sequencial demonstraram que a percentagem de extracção de As da amostra VF 7 durante a primeira etapa (agitação com água da chuva) atingiu um valor de cerca de 4% ( $27 \text{ mg.l}^{-1}$ ), corroborando a associação do As a fases suporte lábeis;

- A ausência de Fe em solução não indica que este elemento não seja facilmente extraível. A não determinação de Fe em solução está associada ao limite de detecção do método de análise (aproximadamente  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Os resultados da extracção química selectiva sequencial demonstraram que o Fe foi extraído quando a amostra VF 7 foi agitada com água da chuva (percentagem de extracção de  $\approx 3\%$ , equivalendo a um teor em solução de  $360 \text{ mg.l}^{-1}$ , aproximadamente);
- O comportamento do pH encontra-se de acordo com os resultados obtidos para o As, uma vez que nos primeiros intervalos de amostragem existe uma diminuição gradual nos valores deste parâmetro até aos 225 min após o início da bombagem. Este comportamento é visível para as duas velocidades de fluxo, apesar de haver algumas oscilações nos valores medidos. O pH da amostra correspondente ao ensaio com  $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$  é sempre inferior ao pH da amostra proveniente do ensaio com  $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ , o que se justifica pelo maior tempo de residência e a consequente solubilização de maior quantidade de sais hidrossolúveis provavelmente responsáveis pela criação de condições um pouco mais ácidas. No entanto, nota-se que após 330 min do início da bombagem o valor do pH nas soluções correspondentes à velocidade linear mais baixa supera o pH das soluções provenientes da coluna com velocidade linear mais elevada. Este facto parece estar mais associado a um erro de determinação deste parâmetro do que a outro motivo, pois é um caso isolado. A tendência dos valores de pH ao longo dos

ensaios é de atingir um valor semelhante ao pH da solução inicial (6,4). As curvas representadas na figura 6.3 indicam que no final do ensaio os valores de pH medidos para as amostras apresentam valores de pH de 6,4 para ambas as velocidades lineares;

- Os valores de condutividade para ambas as velocidades lineares também estão de acordo com os resultados obtidos relativamente ao As. A evolução deste parâmetro ao longo do ensaio foi previsível, já que houve um aumento abrupto nos valores de condutividade logo na primeira amostragem (15 min após o início do ensaio os valores de condutividade medidos foram de  $89 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} - V_L = 0,019 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $93 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} - V_L = 0,039 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), para depois os valores deste parâmetro diminuírem gradualmente até serem atingidos valores semelhantes ao inicial. O valor inicial para o parâmetro em questão era de  $2,9 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  e os obtidos nas soluções finais (após o término do ensaio) foram de 3,7 e 3,0, respectivamente para a menor e maior velocidades lineares.

#### 6.1.1.2. Circulação com EDTA 0,05M a pH = 7,0

Com objectivo de verificar a existência de fases biodisponíveis, após o término do ensaio com circulação de água desmineralizada foi realizada a circulação com EDTA 0,05M com pH = 7,0 utilizando-se as mesmas velocidades lineares e as mesmas colunas. A solução inicial apresentava valores de condutividade de  $9500 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Na figura 6.4 é possível visualizar a evolução dos teores de Fe e Mn (eixo principal dos yy') e de As (eixo secundário dos yy') quando a solução circulante foi EDTA 0,05M pH 7,0 e as duas velocidades lineares utilizadas foram  $0,019$  e  $0,039 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

As curvas cinéticas cumulativas relativas à extracção de As, Fe e Mn para a mesma solução circulante e velocidades lineares observam-se na figura 6.5.

A figura 6.6 mostra a evolução dos valores de condutividade (eixo principal do yy') e de pH (eixo secundário dos yy') para o mesmo ensaio.

Os valores médios de RSD% calculados foram: 3,21% (As), 1,24% (Fe) e 0,73% (Mn).

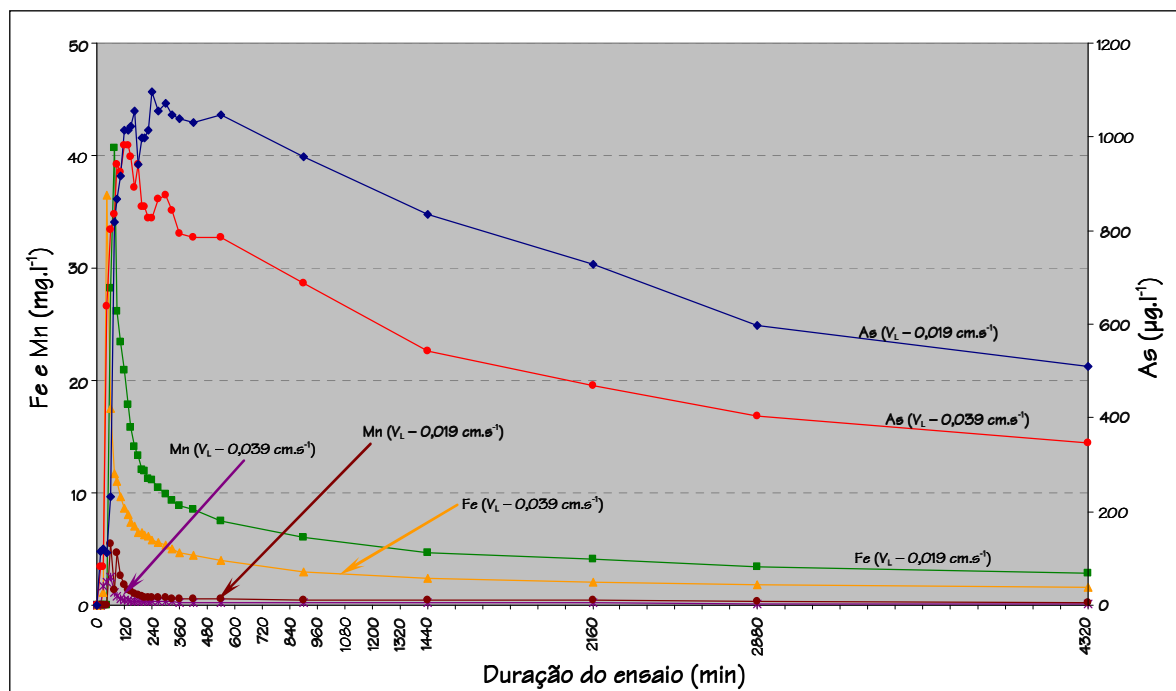


Figura 6.4 – Evolução das concentrações de As, Fe e Mn para as duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de EDTA.

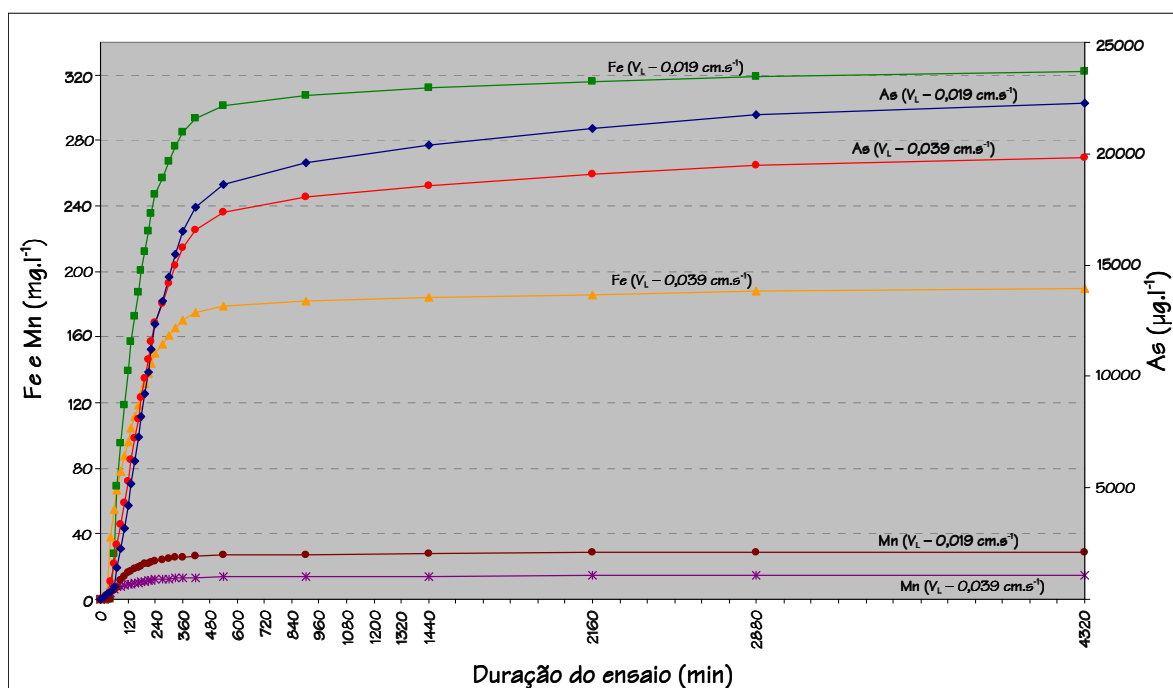


Figura 6.5 – Curvas cinéticas cumulativas de As, Fe e Mn relativas às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de EDTA.

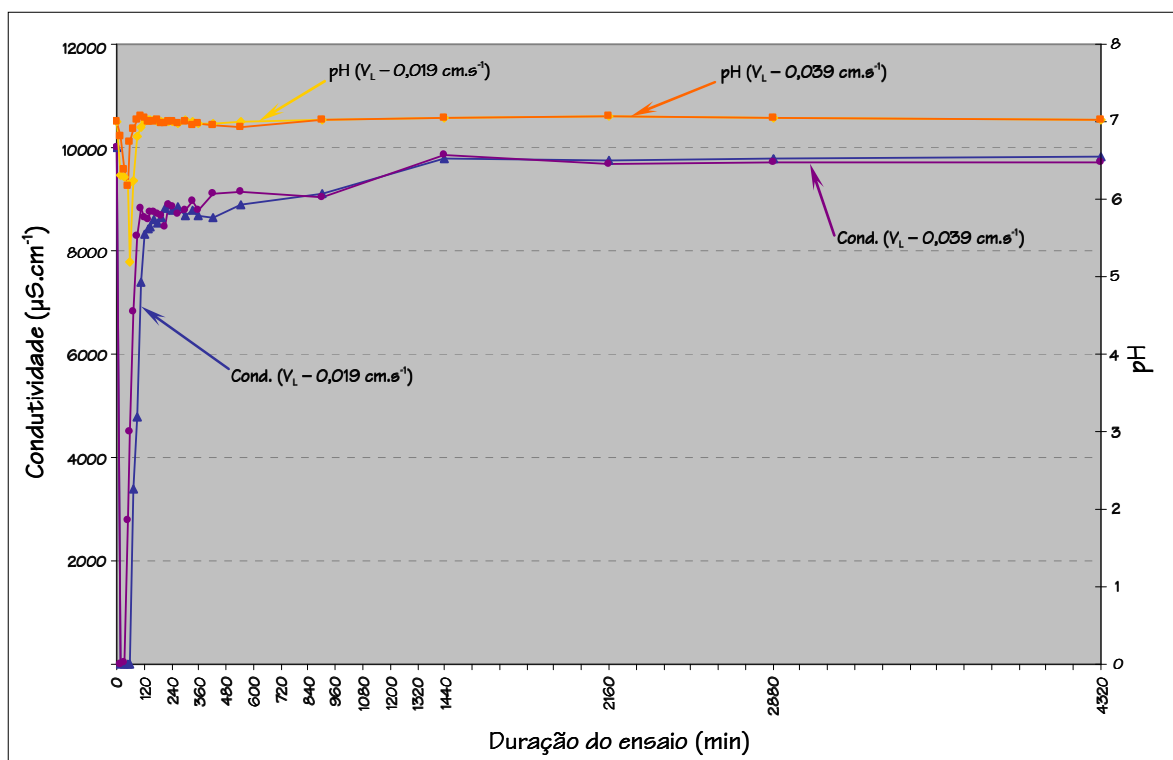


Figura 6.6 – Evolução dos valores de condutividade e pH relativa às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 7 com circulação de EDTA.

A análise conjunta das figuras 6.4 a 6.6 permite afirmar o seguinte:

- No caso do As, o comportamento é semelhante ao verificado no ensaio com circulação de água desmineralizada, ou seja, este elemento foi mais fortemente extraído durante os primeiros intervalos de bombagem. O pico máximo de extracção foi observado aos 225 min para  $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$  e aos 180 min para  $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ . Esta diferença explica-se pelo tempo necessário para expulsar a água desmineralizada retida no interior das colunas originada pelo ensaio antecedente. Essa expulsão foi mais rápida na coluna com maior velocidade, pelo que a complexação dos elementos iniciou-se mais cedo na coluna com  $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ . No final do ensaio, os teores de As extraídos foram de 510 e 350  $\mu\text{g.l}^{-1}$  para a menor e maior velocidade linear, respectivamente. Novamente, a velocidade de circulação da solução está inversamente relacionada à quantidade de As extraído. Quando a velocidade linear foi de  $0,019 \text{ cm.s}^{-1}$  o teor de As extraído ao fim de 4320 min foi de aproximadamente 22240  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , enquanto que para a velocidade

linear de 0,039 o teor total extraído foi de 19809  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Constata-se que quanto menor a velocidade de circulação, maior quantidade do metalóide em questão é extraída, mas neste caso não se verifica a relação de que se velocidade aumentar para cerca do dobro, o teor extraído decai para metade. Uma possível explicação para este facto poderá estar relacionada com a quantidade de As presente na forma biodisponível. Os resultados da extracção química selectiva sequencial revelaram a presença de As associado aos catiões de troca (agitação com acetato de amónio). O teor de As extraído durante esta etapa foi de 64  $\text{mg.l}^{-1}$ ;

- No caso do Fe o diferencial entre os teores extraídos para as duas velocidades foi maior do que no As. Os teores extraídos aumentaram até aos 75 min após o início do ensaio para a coluna com a menor velocidade linear e até aos 45 min para a coluna com a maior velocidade linear. A justificação para esta observação já foi dada no ponto anterior. No final do ensaio de bombagem, os teores parciais de Fe atingiram 2,88 e 1,59  $\text{mg.l}^{-1}$ . Os teores acumulados de Fe após o término do ensaio foram aproximadamente 322  $\text{mg.l}^{-1}$  ( $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$ ) e 190  $\text{mg.l}^{-1}$  ( $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ ), o que significa que para este elemento a regra “dobro da velocidade de circulação metade do teor extraído” parece ser real. No ensaio de extracção química selectiva sequencial verificou-se a associação de Fe aos catiões de troca, tendo sido extraídos da amostra VF 7 cerca de 470  $\text{mg.l}^{-1}$ ;
- O Mn apresenta também uma evolução semelhante à observada no caso do Fe, com a diferença de que os teores extraídos foram bastante menores. Verificou-se que para este elemento os teores extraídos atingiram o valor máximo aos 90 min ( $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$ ) e 60 min ( $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ ) após o início da circulação do EDTA. A justificação para este facto é a mesma dada para os elementos anteriores. Após 4320 min de bombagem, as soluções derivadas do último intervalo de amostragem apresentavam teores em Mn na ordem dos 0,26 e 0,11  $\text{mg.l}^{-1}$ , respectivamente para as velocidades lineares 0,019 e 0,039  $\text{cm.s}^{-1}$ . As curvas cinéticas cumulativas demonstram que no final do ensaio os teores totais extraídos foram aproximadamente 29  $\text{mg.l}^{-1}$  ( $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$ ) e 15  $\text{mg.l}^{-1}$  ( $V_L =$

0,039 cm.s<sup>-1</sup>). Estes valores parecem indicar que a regra “dobro da velocidade de circulação metade do teor extraído” se confirma. O comportamento apresentado pelo Mn quando da execução da extracção química selectiva sequencial demonstrou que parte deste elemento está associada aos catiões de troca (fases biodisponíveis). O teor total deste elemento que foi extraído durante a agitação com acetato de amónio foi de 50 mg.l<sup>-1</sup>;

- As curvas do pH apresentam uma evolução que se caracteriza pela diminuição do valor deste parâmetro até aos 60 min após o início do ensaio para a coluna com a menor velocidade linear e aos 45 min após o início do ensaio para a coluna com maior velocidade linear. Esta diminuição do valor de pH explica-se pelo facto de ao complexar os catiões metálicos (geralmente Co, Fe, Mn e Co, entre outros onde se inclui o As) o EDTA libertar 2 iões H<sup>+</sup>, como se explica na equação 6.1 (Basset *et al.*, 1981),



onde M<sup>n+</sup> é o ião metálico que pode ser divalente, trivalente ou tetravalente, H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> representa, em termos simplificados, o EDTA e (MY)<sup>(n-4)</sup> o complexo metálico em meio aquoso. Após a complexação de todos os iões metálicos disponíveis, os valores de pH tendem a atingir o valor inicial;

- As curvas referentes à condutividade caracterizam-se por apresentar uma redução drástica nos valores deste parâmetro durante os primeiros intervalos de tempo, para depois recuperarem para valores muito próximos do valor inicial. A redução observada está relacionada com o facto de nas primeiras amostragens a solução colhida apresentar uma mistura de água desmineralizada (existente no interior da coluna devido ao ensaio precedente) e de EDTA. Deste modo, à medida que a água desmineralizada ia sendo expulsa do interior da coluna os valores de condutividade iam aumentando até atingirem o valor apresentado pela solução inicial.

## 6.1.2. Amostra VF 10

### 6.1.2.1. Circulação com água desmineralizada

A amostra VF 10 caracteriza-se por ser a portadora dos maiores teores em As no não só no conjunto de amostras de rocha Vila Flor mas também do grupo constituído pelas amostras de rocha, sedimento e solo pertencentes às 6 zonas estudadas. Em termos de minerais de arsénio, a caracterização mineralógica desta amostra revelou a presença de arsenopirite com escorodite associada. Há ainda arsénio associado aos óxidos e hidróxidos de Fe.

Na figura 6.7 observa-se a evolução dos teores de As (eixo principal dos  $yy'$ ) e Fe (eixo secundário dos  $yy'$ ) quando se realizou a circulação de água desmineralizada às velocidades lineares de 0,019 e 0,039  $\text{cm.s}^{-1}$ . No decurso deste ensaio o Mn não foi mobilizado em concentrações detectáveis, facto expectável pois os resultados provenientes da extracção química selectiva sequencial demonstraram que não tinha sido extraído qualquer teor detectável de Mn.

A figura 6.8 disponibiliza as curvas cinéticas cumulativas de As (eixo principal dos  $yy'$ ) e Fe (eixo secundário do  $yy'$ ) para o mesmo ensaio.

A evolução das curvas relativas à condutividade (eixo principal do  $yy'$ ) e ao pH (eixo secundário dos  $yy'$ ) durante o mesmo ensaio pode ser observada na figura 6.9.

À entrada da coluna o pH da água desmineralizada era de 6,3 e a condutividade apresentava um valor de 3,2  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ .

Os valores médios de RDS% foram de 1,99% para o As e de 1,31% para o Fe.

A análise das figuras 6.6 a 6.9 permite constatar o seguinte:

- Tal como na amostra VF 7, os maiores teores de As são extraídos nos primeiros intervalos de amostragem (após 60 min do início do ensaio, os teores de As extraídos foram de 3138  $\mu\text{g.l}^{-1}$  -  $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$  e 2580  $\mu\text{g.l}^{-1}$  -  $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ ). Os teores de extracção de As aumentaram até 30 min após o início do ensaio para a coluna com a menor velocidade linear e até aos 45 min para a coluna com a

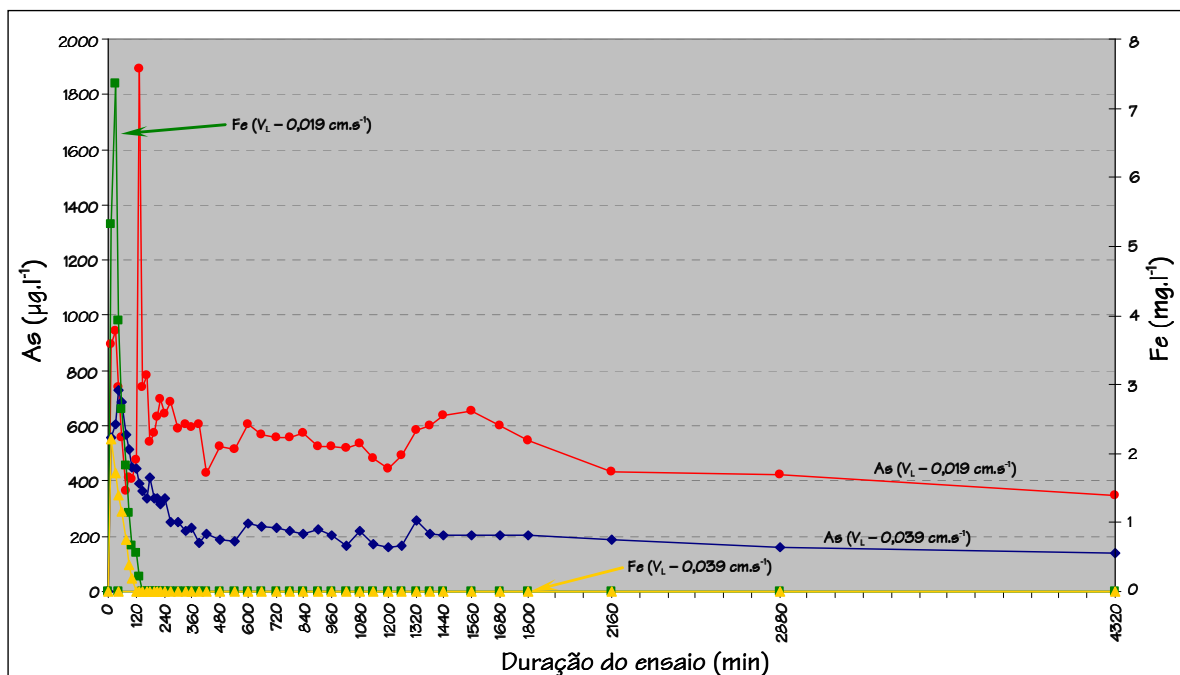


Figura 6.7 – Evolução das concentrações de As, Fe e Mn para as duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de água desmineralizada.

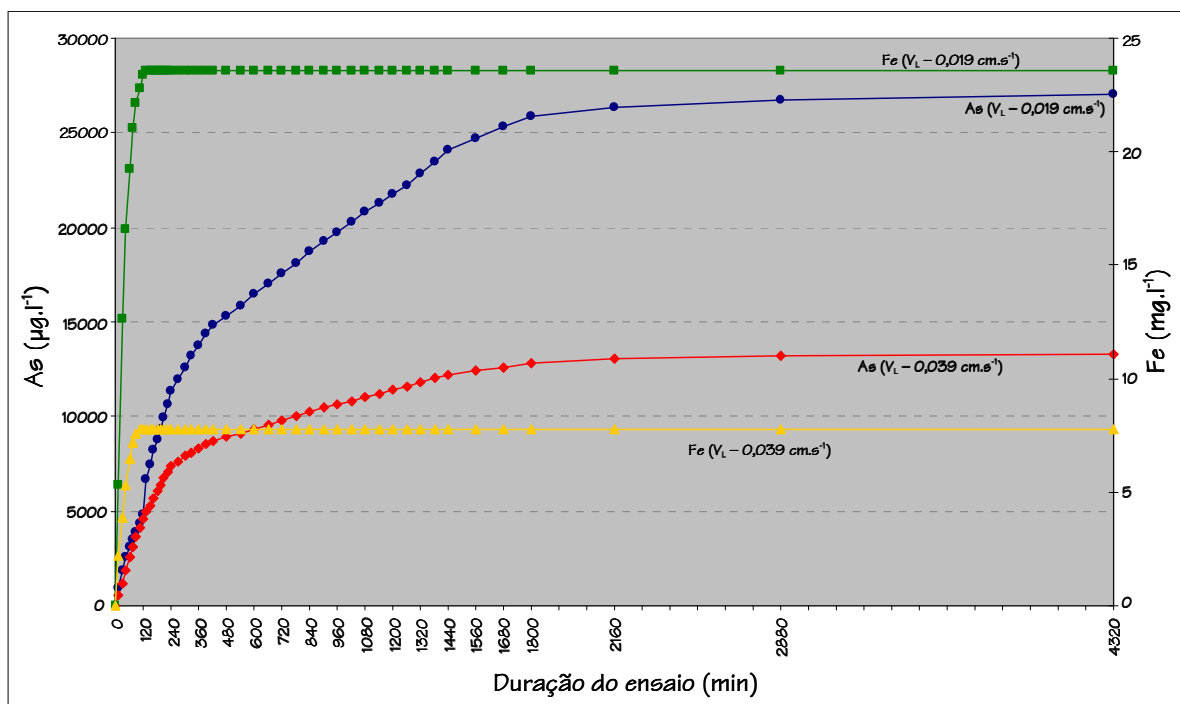


Figura 6.8 – Curvas cinéticas cumulativas de As e Fe relativas às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de água desmineralizada.



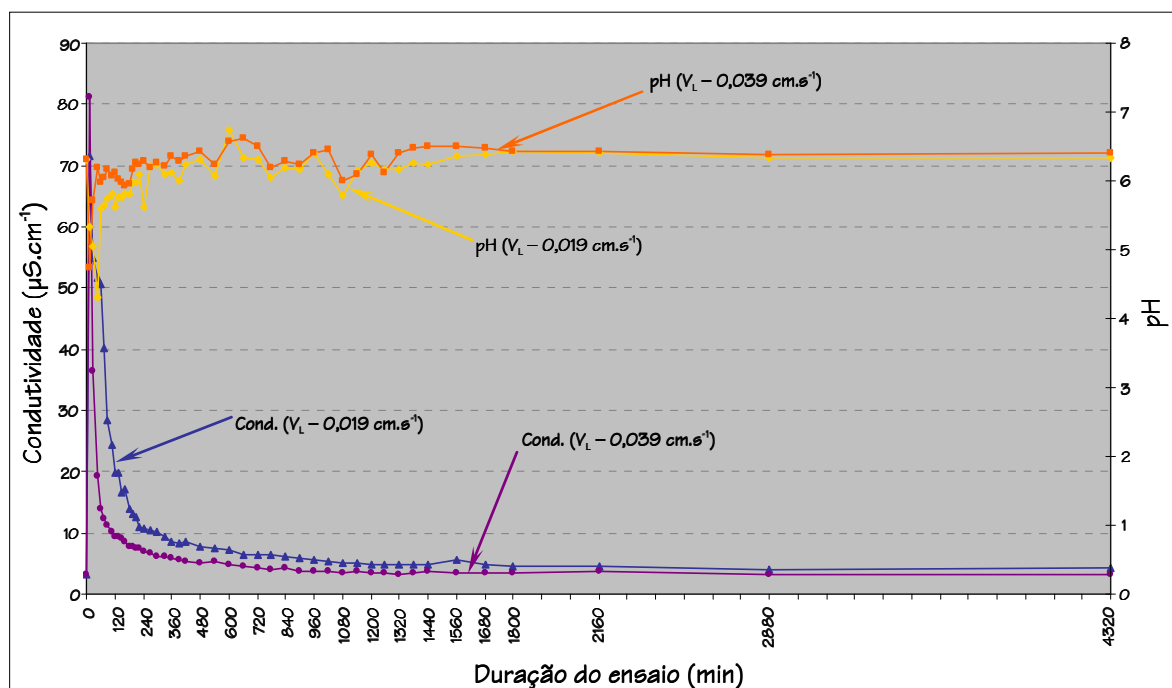


Figura 6.9 – Evolução dos valores de pH e condutividade relativa às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de água desmineralizada.

maior velocidade linear, diminuindo gradualmente até ao final do ensaio. Na figura 6.7 nota-se ainda que aos 135 min existe um pico de extracção de As na coluna com  $V_L = 0,019 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Aparentemente não existe uma justificação para o facto observado. A amostra correspondente àquele intervalo foi analisada 4 vezes e o teor em As determinado foi semelhante. Os teores em As extraídos no último intervalo de amostragem foram de 350 e 100  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , respectivamente para a menor e maior velocidades. O teor total extraído após a conclusão dos ensaios ascendeu a aproximadamente 27000  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  de As na coluna com a menor velocidade de circulação de água desmineralizada e a 13300  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  na coluna com maior velocidade de circulação. Também para esta amostra e para o As parece verificar-se a regra “dobro da velocidade de circulação metade do teor extraído”. Os resultados obtidos nestes ensaios vêm confirmar os resultados da extracção química selectiva sequencial no que respeita à associação do As a fases suporte facilmente mobilizáveis. Quando a amostra VF 10 foi agitada com água da chuva, foram extraídos para a solução cerca de 125  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  de As;

- Os teores de Fe em solução foram sendo cada vez maiores até 30 min ( $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$ ) e 45 min ( $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ ) após o início do ensaio. A partir desses intervalos, os teores de Fe em solução foram diminuindo gradualmente até não ser extraído Fe em quantidades detectáveis. Essa ausência de Fe em solução foi observada aos 150 e 120 min após o início da bombagem, respectivamente para as colunas com menor e maior velocidades lineares. Nos intervalos de amostragem imediatamente anteriores à observação de teores de Fe nulos ou abaixo do limite de detecção do método de análise, as concentrações de Fe em solução eram de  $0,21 \text{ mg.l}^{-1}$  (aos 135 min para  $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$ ) e  $0,19 \text{ mg.l}^{-1}$  (aos 105 min para  $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ ). No final do ensaio os teores totais extraídos foram de 23,6 e 7,9  $\text{mg.l}^{-1}$  de Fe para as colunas com maior e menor velocidades de circulação, respectivamente. A aplicação da extracção química selectiva sequencial na amostra VF 10 demonstrou a existência de Fe associado a fases hidrossolúveis, já que este elemento foi extraído (total de  $225 \text{ mg.l}^{-1}$  de Fe em solução) quando a amostra em estudo foi agitada com água da chuva;
- Os valores de pH das soluções provenientes da coluna com menor velocidade de circulação são, regra geral, sempre menores que os das soluções resultantes da coluna com maior velocidade de circulação, facto espectável devido ao maior tempo de contacto entre a solução e a rocha, criando assim um meio mais ácido. Ao longo do ensaio verifica-se que os valores deste parâmetro tendem a aproximar-se do valor de pH inicial à medida que a extracção de As e Fe vai diminuindo.
- A condutividade apresenta um comportamento semelhante ao observado na amostra VF 7. Existe um aumento abrupto nas primeiras soluções colhidas (devida à mobilização de sais facilmente solúveis) e ao longo do ensaio os valores de condutividade tendem a aproximar-se do valor inicial apresentado pela água desmineralizada à medida que essa mobilização vai diminuindo.

### 6.1.2.2. Circulação com EDTA 0,05M a pH = 7,0

A circulação com EDTA 0,05M com pH = 7,0 com as mesmas velocidades lineares e as mesmas colunas foi realizada após a conclusão do ensaio com circulação de água desmineralizada.

A evolução dos teores de Fe e Mn (eixo principal do yy') e de As (eixo secundário dos yy') ao longo do ensaio de bombagem está representada na figura 6.10.

As curvas cinéticas cumuladas relativas aos 3 elementos estudados para as duas velocidades lineares são apresentadas na figura 6.11.

Na figura 6.12 observa-se a evolução dos valores de condutividade (eixo principal do yy') e de pH (eixo secundário dos yy') para o mesmo ensaio.

A solução inicial apresentava uma condutividade de  $9300 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  e o cálculo dos valores médios de RSD% para As, Fe e Mn originou os seguintes valores: 2,52%, 0,86% e 1,55%, respectivamente.

A análise das figuras 6.10 a 6.12 permite afirmar o seguinte:

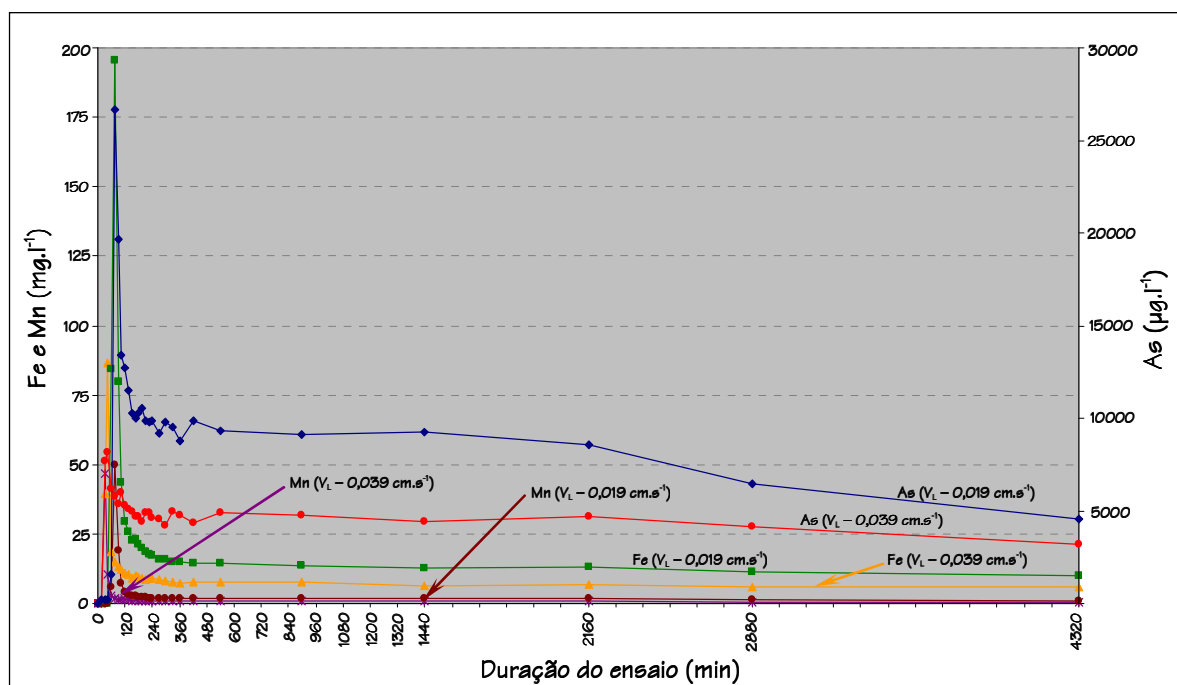


Figura 6.10 – Evolução das concentrações de As, Fe e Mn para as duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de EDTA.

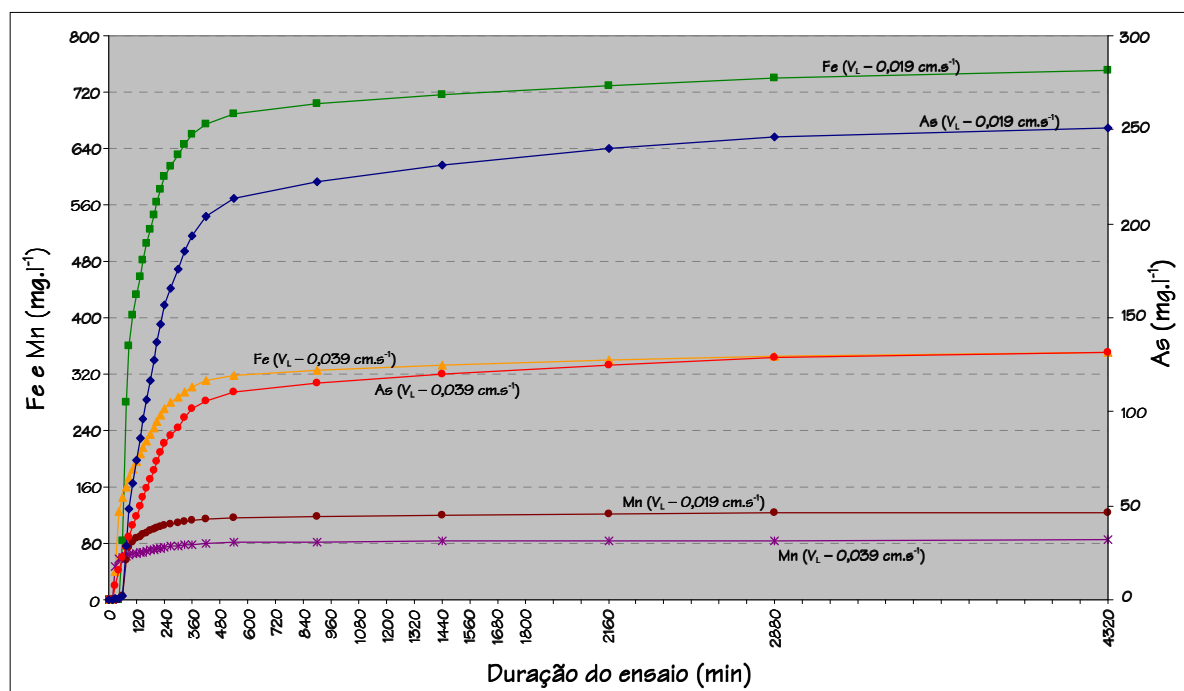


Figura 6.11 – Curvas cinéticas cumulativas de As, Fe e Mn relativas às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de EDTA.

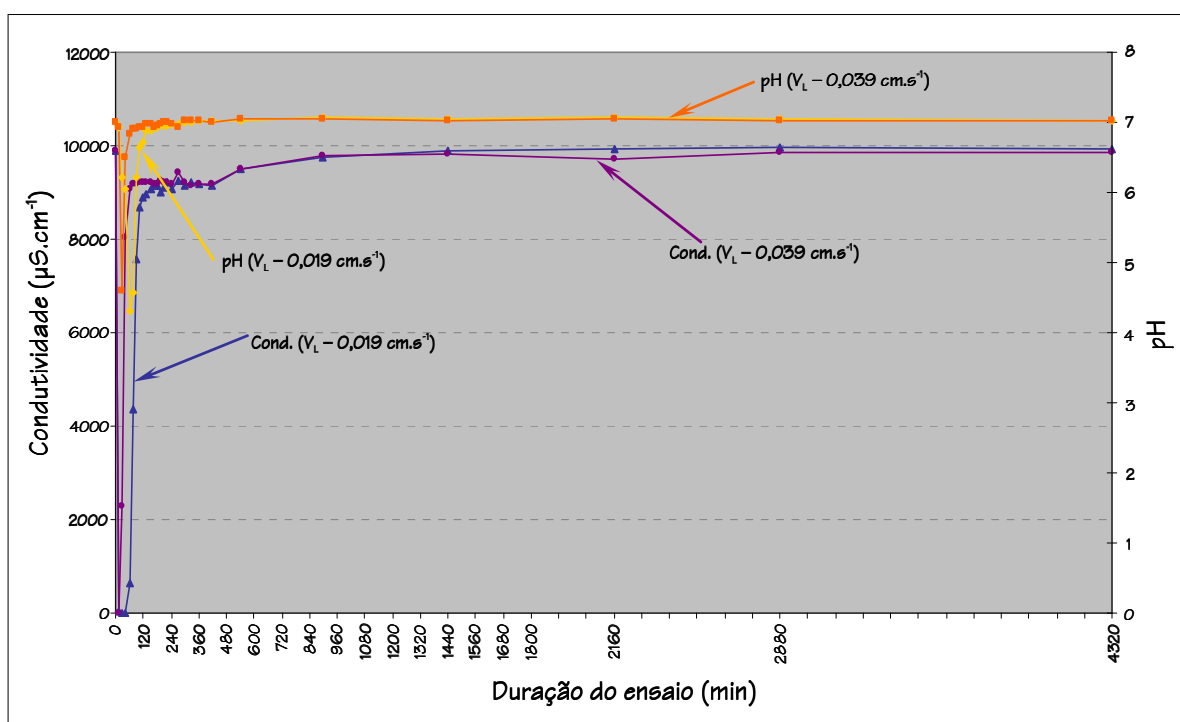


Figura 6.12 – Evolução dos valores de condutividade e pH relativa às duas velocidades lineares utilizadas nos ensaios de coluna da amostra VF 10 com circulação de EDTA.

- A evolução dos teores de As caracteriza-se por ser semelhante ao que tem vindo a ser observado. O pico de extracção máximo deu-se aos 75 min após o início do ensaio para a coluna com a menor velocidade linear (nesse intervalo de amostragem foram extraídos 27 mg.l<sup>-1</sup> de As) e aos 45 min após o início do ensaio para a coluna com a velocidade linear mais elevada (nesse intervalo de amostragem foram extraídos 8,1 mg.l<sup>-1</sup> de As). A tendência ao longo do ensaio é para que os teores extraídos sejam cada vez menores. No último intervalo de amostragem, os teores de As em solução eram de 4,6 e 3,2 mg.l<sup>-1</sup>, respectivamente para  $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ . Os teores totais extraídos após 4320 min do início do ensaio foram 251 mg.l<sup>-1</sup> ( $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$ ) e 132 mg.l<sup>-1</sup> ( $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ ). Verifica-se uma vez mais que quanto maior o tempo de contacto (o que representa uma menor velocidade linear) maior o teor de As extraído. Para este caso verifica-se novamente que quando a velocidade aumentou para o dobro o teor total extraído diminuiu para metade. A extracção de As na segunda etapa da extracção química selectiva sequencial (agitação com acetato de amónio – As associado aos catiões de troca) indicou que foram extraídos cerca de 4% do teor total de As existente na amostra, o que correspondeu a 401 mg.l<sup>-1</sup> de As em solução;
- O Fe também apresenta o mesmo tipo de comportamento. Elevados teores deste metal foram extraídos durante os primeiros minutos de circulação de EDTA e os teores extraídos atingiram o máximo aos 75 min ( $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$ ) e 45 min ( $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ ) após o início da circulação da solução. O patamar de extracção foi progressivamente atingido ao longo do ensaio e após 4320 min de circulação de EDTA, no último intervalo de amostragem foram extraídos 10 mg.l<sup>-1</sup> na coluna com a menor velocidade linear e 5,8 mg.l<sup>-1</sup> na coluna com maior velocidade linear. No final do ensaio, os teores totais extraídos foram aproximadamente 750 mg.l<sup>-1</sup> ( $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$ ) e 351 mg.l<sup>-1</sup> ( $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ ). Também para este elemento se verifica que quando a velocidade de fluxo linear aumenta para o dobro, o teor extraído diminui para metade. Quando se comparam os teores totais extraídos

durante os ensaios de coluna com os obtidos pela extracção química selectiva sequencial, verifica-se que no ensaio de coluna com a velocidade linear mais baixa foi extraído um teor mais elevado de Fe. Este facto não era expectável, já que se tem verificado que o ensaio de extracção química selectiva sequencial tem extraído sempre teores mais elevados do que os ensaios de coluna. Esta observação é facilmente justificável pela menor granulometria das amostras (que aumenta a superfície de contacto em a amostra e o reagente) e pela dinâmica do ensaio (muito mais acentuada na extracção química selectiva sequencial). Uma justificação para o facto de se ter extraído mais Fe no ensaio de coluna mencionado do que na extracção química selectiva sequencial poderá ser a natureza mineralógica da amostra associada às diferenças dos reagentes.

- O pico máximo de extracção de Mn ocorreu aos 75 e 30 min após o início do ensaio de coluna, respectivamente para as velocidades lineares de 0,019 e 0,039 cm.s<sup>-1</sup>. Como habitual, os teores extraídos têm depois tendência para ir diminuindo gradualmente e no final do ensaio os teores de Mn extraídos no último intervalo de amostragem foram de 0,9 mg.l<sup>-1</sup> ( $V_L = 0,019 \text{ cm.s}^{-1}$ ) e 0,4 mg.l<sup>-1</sup> ( $V_L = 0,039 \text{ cm.s}^{-1}$ ). As concentrações totais extraídas de Mn atingiram 125 mg.l<sup>-1</sup> (velocidade linear mais baixa) e 85 mg.l<sup>-1</sup> (velocidade linear mais elevada). A regra “dobro da velocidade de circulação metade do teor extraído” não se verifica neste caso, provavelmente devido à quantidade de Mn associado a fases biodisponíveis. Tal como no caso do Fe, mas agora para as duas velocidades lineares, o teor total de Mn extraído nos ensaios de coluna foram superiores ao teor total de Mn extraído durante a extracção química selectiva sequencial. Uma vez mais este facto não é vulgar e pode estar associado à mineralogia da amostra em estudo, bem como às diferenças entre os reagentes utilizados nos dois ensaios;
- Tal como vem sendo habitual, o comportamento do pH caracteriza-se por apresentar semelhanças com a evolução dos valores deste parâmetro no ensaio de coluna antecedente com circulação de EDTA; uma drástica diminuição durante os estágios iniciais de maior extracção de elementos, para depois irem

aumentando gradualmente até serem atingidos valores próximos do valor de pH da solução de entrada. A explicação para este acontecimento já foi mencionada anteriormente;

- A condutividade apresenta um comportamento semelhante ao que tem vindo a ser observado. A diminuição abrupta dos valores deste parâmetro está relacionada com o facto de que durante as primeiras amostragens a solução ser uma mistura de EDTA e água desmineralizada (as colunas estavam saturadas com água desmineralizada devido ao ensaio anterior). Após a saturação completa das colunas com EDTA, a condutividade das soluções amostradas evolui para valores semelhantes ao da condutividade da solução de entrada.

## Síntese Interpretativa

Os ensaios realizados com o objectivo de avaliar a mobilização do As das rochas para a solução demonstram resultados semelhantes entre si. Nas duas amostras estudadas (VF 7 e VF 10), verificou-se que o As é mobilizado para a solução para tempos de contacto muito pequenos. Essa mobilização existe para os dois tipos de solução de circulação utilizados, água desmineralizada e EDTA, o que significa que o As está associado a fases muito lábeis (hidrossolúveis e biodisponíveis). Regra geral, quanto menor for a velocidade de fluxo linear no interior das colunas maior é o teor extraído, pois o tempo de contacto é também maior, o que implica mais tempo para dissolução das fases suporte do As. Como seria de esperar, as maiores extracções estão associadas à amostra VF 10 (entre amostras) e ao EDTA (entre soluções de circulação).

Verifica-se que na amostra VF 7 não foram extraídos teores detectáveis de Fe quando se fez circular água desmineralizada no interior das colunas. Isto parece dever-se ao facto do limite de detecção do método de análise ser demasiado elevado para medir concentrações de Fe tão baixas em solução. Os resultados derivados da extracção química selectiva sequencial demonstraram que o Fe foi extraído da amostra VF 7 durante a agitação com água da chuva.

Já no caso do Mn, a sua ausência nas soluções resultantes da circulação com água desmineralizada pode ser mesmo devida à mobilização muito fraca (eventualmente nula) deste elemento, pois nos ensaios de extracção química selectiva sequencial a agitação com água da chuva não extraiu teores detectáveis de Mn.

Ainda relativamente à amostra VF 7, verifica-se ainda que quando foi utilizado EDTA em vez de água desmineralizada como solução de circulação, o teor total de As extraído aumentou no caso da coluna com maior velocidade de circulação (total extraído com água desmineralizada: 12  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ; total extraído com EDTA: 20  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ). Na coluna com menor velocidade de circulação o teor extraído foi idêntico quando se utilizaram as duas soluções de circulação (total extraído com água desmineralizada: 23  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ; total extraído com EDTA: 22  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ). A capacidade que o EDTA tem de complexar determinados catiões justifica as maiores extracções verificadas (caso da coluna com maior velocidade linear), apesar da disponibilidade desses catiões ser um factor que controla também a quantidade de elementos extraída (caso da coluna com menor velocidade linear).

No caso da amostra VF 10 a circulação com água desmineralizada demonstrou a presença de As e Fe em solução, mas não de Mn. Os resultados da extracção química selectiva sequencial indicaram que existe Fe associado a fases hidrossolúveis, mas não Mn. Uma vez mais a velocidade de circulação influenciou os teores extraídos, verificando-se que a maior velocidade linear extraiu menores teores de As.

Quer na amostra VF 7 quer na VF 10, os teores em As extraídos com água da chuva durante a extracção química selectiva sequencial foram sempre superiores aos extraídos com água desmineralizada nos ensaios de coluna. A justificação dada para este facto prende-se com dois factores: o primeiro diz respeito à granulometria das amostras, muito mais fina naquelas utilizadas para a extracção química selectiva sequencial, o que aumenta a superfície de contacto entre a amostra de rocha e a solução; o segundo relaciona-se com a dinâmica de cada ensaio. Na extracção química selectiva sequencial as amostras sofreram agitação, enquanto que nos ensaios de coluna a circulação da água desmineralizada pressupõe uma dinâmica muito mais baixa. No entanto, na amostra VF 10 as extracções de Fe e Mn com EDTA foram mais intensas do que a extracção desses



mesmos elementos com acetato de amónio durante a aplicação da extracção química selectiva sequencial. Este facto foi observado para o Fe e o Mn na coluna com menor velocidade circulação de EDTA e somente para o Mn na coluna com maior velocidade linear. Devido à explicação dada anteriormente, este acontecimento não seria expectável, mas a mineralogia da amostra VF 10 e as diferenças nos reagentes podem estar na origem desta observação.

## 6.2. Ensaio de Agitação com Hidrocarbonetos

Este tipo de ensaio foi realizado com o objectivo de testar se durante a degradação de matéria orgânica de origem petrolífera o As era mobilizado da rocha para a solução, mesmo que o teor naquele elemento na componente sólida dos aquíferos em estudo fosse baixo. No entanto, é necessário referir que o ensaio em questão caracteriza-se por ser uma abordagem preliminar a um assunto que necessitaria de ser analisado com maior profundidade. Tal como já foi referido no capítulo 4, as rochas, os solos ou os sedimentos de Baião, Cacia, Mamodeiro, Escusa e Beja apresentam valores em As bastantes baixos (com a excepção da amostra E 1, de Escusa), tendo-se também verificado que somente 2 amostras de água subterrânea pertencentes a Baião (B AG 2 e B AG 10) apresentavam teores em As no limite ou acima do teor máximo admitido por lei para água de consumo humano –  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Deste modo, as amostras B 5, M 6, C 1.1, E 1 e Bj 17 foram sujeitas ao ensaio em questão de acordo com a metodologia explicada no capítulo 3.

No Quadro 6.1 indicam-se os teores médios de matéria orgânica, As, Fe e Mn relativos às 5 réplicas da amostra de matéria orgânica original (MO HC) após o ensaio de perda ao rubro e digestão com mistura triácida e destruição da matéria orgânica com peróxido de hidrogénio a 30%. A repetitividade dos resultados foi boa, já que o valor de RSD% calculado com base em 5 réplicas de laboratório foi de 0,87% para o teor em matéria orgânica, 0,98% para o As, 1,03% para o Fe e 1,17% para o Mn.

Quadro 6.1 – Teores de matéria orgânica e de As, Fe e Mn da amostra MO HC.

	Mat. Org. (%)	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fe (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )
<b>Gama de teores</b>	49,0 – 50,2	1,16 – 1,25	2320 – 2372	33,0 – 33,8
<b>Teor médio</b>	49,6	1,20	2357	33,1

O Quadro 6.2 refere-se aos teores em As, Fe, Mn, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e aos valores de pH das soluções resultantes dos ensaios de agitação das amostras B 5HC, C 1.1HC, M 6HC, E 1HC, B<sub>j</sub> 17HC e MO HC com hidrocarbonetos. Todos os teores apresentados no quadro 6.2 já estão corrigidos tendo em consideração as concentrações em As, Fe, Mn e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> provenientes da contribuição da água da chuva e da matéria orgânica, de acordo com os resultados dos ensaios de agitação somente com água da chuva, matéria orgânica e hidrocarbonetos. Os gráficos que relacionam os teores em As, Fe, Mn e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> podem ser observados na figura 6.13. Os valores de pH medidos nas diferentes amostras para concentrações de hidrocarbonetos de 5 e 10% v/v podem observar-se na figura 6.14.

Quadro 6.2 – Teores em As, Fe, Mn e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em solução e valores de pH após realização do ensaio de agitação com hidrocarbonetos.

	As (mg.l <sup>-1</sup> )	Fe (mg.l <sup>-1</sup> )	Mn (mg.l <sup>-1</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	pH
B 5 5%HC	0,352	13	12,8	43	7,3
B 5R 5%HC	0,362	49	14,1	43	7,2
B 5 10%HC	0,424	59	11,6	40	7,3
C 1.1 5%HC	0,162	44	4,7	28	7,1
C 1.1 10%HC	0,137	65	5,7	32	7,2
M 6 5%HC	0,150	29	0,2	28	7,2
M 6R 5%HC	0,135	84	0,3	32	7,2
M 6 10%HC	0,171	71	0,2	32	7,2
E 1 5%HC	0,806	11	59,1	114	8,4
E 1R 5%HC	0,811	10	135,3	110	8,4
E 1 10%HC	0,904	34	94,3	122	8,4
B <sub>j</sub> 17 5%HC	0,044	56	27,5	103	8,2
B <sub>j</sub> 17 10%HC	0,058	229	35	107	8,2
B <sub>j</sub> 17R 10%HC	0,055	nd	nd	111	8,3
MO HC	0	2	0,2	35	6,4

nd – Não determinado por falta de solução.

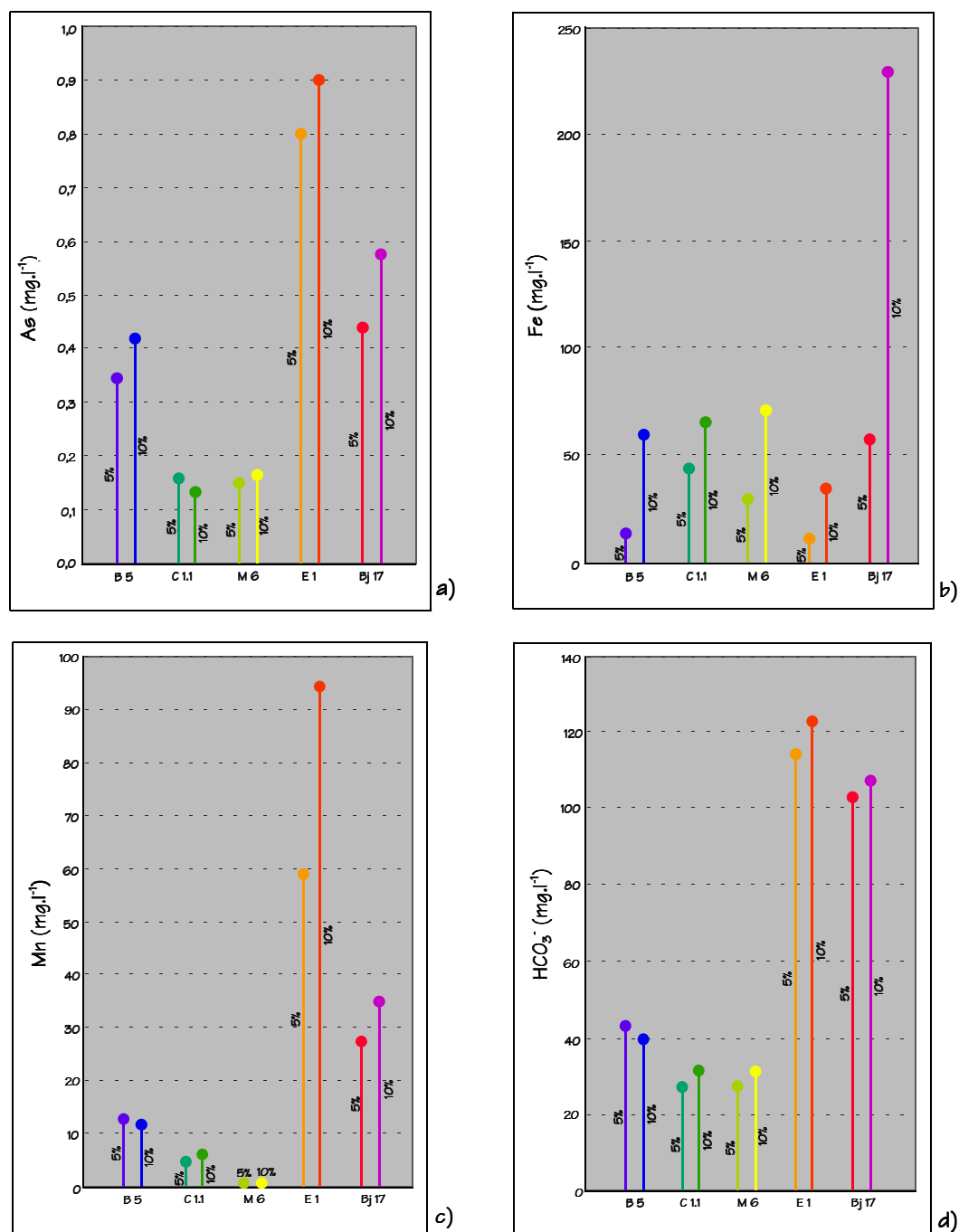
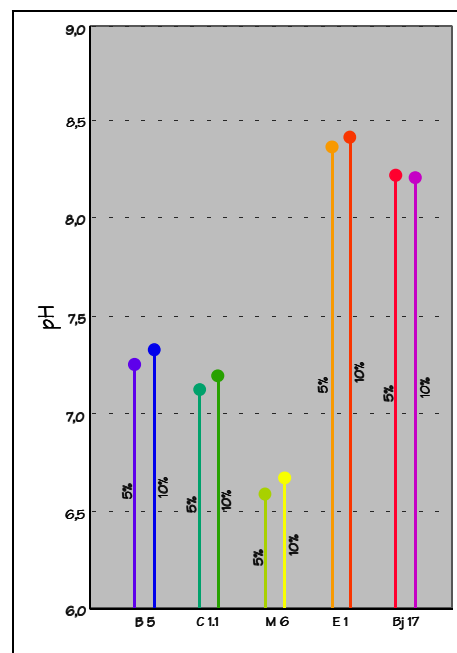


Figura 6.13 – Comparação dos teores de As(a), Fe(b), Mn(c) e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(d) nas amostras B 5, C 1.1, M 6, E 1 e Bj 17 após o ensaio de agitação com 5 e 10% v/v de hidrocarbonetos.

Os dados obtidos permitem afirmar que os teores em As, Fe, Mn e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e os valores de pH medidos para as amostras com 5 e 10% v/v de hidrocarbonetos são, regra geral, mais elevados nas amostras com concentração de hidrocarbonetos mais elevada. No entanto, esse diferencial não apresenta um padrão definido entre as concentrações

dos vários elementos. Em princípio, os valores de pH e os teores de  $\text{HCO}_3^-$  deveriam acompanhar o aumento abrupto verificado nos teores de Fe na amostra Bj 17 e nos teores do Mn na amostra E 1, ambas com 10% de concentração v/v de hidrocarbonetos. Os gráficos das figuras 6.13 d) e 6.14 demonstram que isso não acontece, pelo que se admite que esses diferenciais estarão mais associados a erros de procedimento laboratorial do que propriamente à maior quantidade de matéria orgânica disponibilizada e consequentemente degradada, que, de acordo com Nagorski & Moore (1999), daria origem a um teor mais elevado de bicarbonatos e consequentemente



**Figura 6.14 – Valores de pH nas amostras B 5, C 1.1, M 6, E 1 e Bj 17 após o ensaio de agitação com 5 e 10% v/v de hidrocarbonetos.**

um valor de pH mais elevado, associados a um valor mais baixo do potencial redox. Por outro lado, a curta duração do ensaio (30 dias), associada às diferenças já mencionadas, leva a pressupor que não houve tempo suficiente para degradar a totalidade de matéria orgânica existente nas amostras com maior concentração v/v de hidrocarbonetos. Uma observação que corrobora este facto é que no final do ensaio as amostras com 10% v/v de hidrocarbonetos ainda apresentavam alguma gasolina associada à solução, o que não aconteceu com as amostras com 5% v/v. Assim, de acordo com a hipótese proposta e as reacções desencadeadas pela degradação da matéria orgânica, apresentadas no capítulo 3, (Klinchuch *et al.*, 1999), dever-se-ia verificar que uma maior concentração de hidrocarbonetos deveria ser proporcionalmente acompanhada por um maior teor de As e de Fe ou Mn em solução (o que se verifica, regra geral) e um maior teor de bicarbonatos (o que nem sempre se constata). Por estes motivos, todos os resultados apresentados dirão respeito às soluções com a concentração de hidrocarbonetos mais baixa.

Na figura 6.15 apresentam-se os gráficos As/Fe, As/Mn, As/ $\text{HCO}_3^-$  e As/pH para as soluções resultantes da aplicação do ensaio em questão.

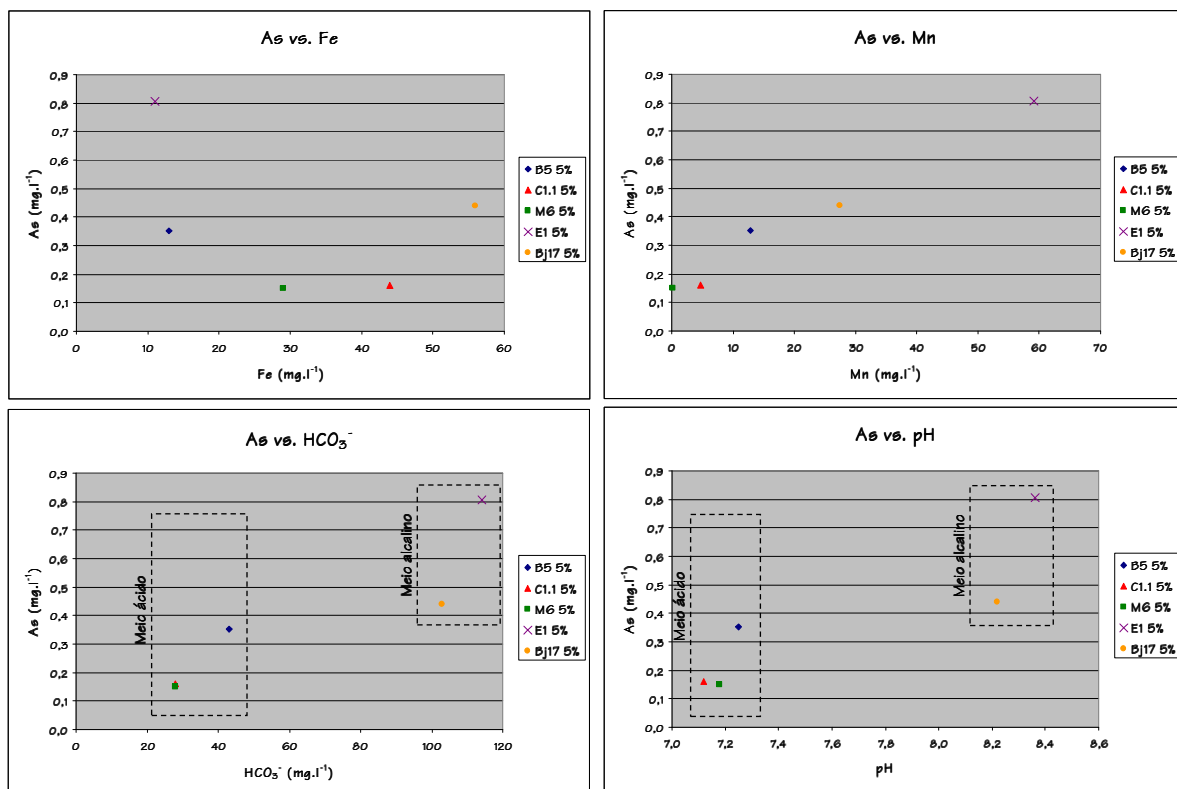


Figura 6.15 – Gráficos As/Fe, As/Mn, As/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e As/pH referentes às soluções derivadas do ensaio de agitação com uma concentração de hidrocarbonetos de 5% v/v.

Da observação dos gráficos disponibilizados na figura 6.15, em conjugação com os dados do Quadro 6.2, verifica-se que os teores de As determinados variam entre um mínimo de 0,044 mg.l<sup>-1</sup> (Bj 17 5%HC) e um máximo de 0,904 mg.l<sup>-1</sup> (E 1 10%HC), concentrações que superam largamente os 10µg.l<sup>-1</sup> impostos por lei como teor máximo para água de consumo humano. É também possível observar que existe uma correlação positiva entre os teores de As e de Mn em solução, ou seja, elevados teores de As correspondem a elevados teores de Mn. Esta relação não se verifica para o par As/Fe. É também clara a relação directa entre os teores de As e os teores de bicarbonatos e os valores de pH, existindo nitidamente uma diferenciação entre as amostras pertencentes ao meio ácido (B 5, C 1.1 e M 6) e ao meio alcalino (E 1 e Bj 17). As soluções correspondentes às amostras E 1 e Bj 17 são aquelas que apresentam uma maior concentração de As. Esta observação está de acordo com o teor deste metalóide na amostra de Escusa (cerca de 100 mg.kg<sup>-1</sup> As), mas para a amostra de Beja não seria expectável observar um teor em As em solução tão elevado, já que esta amostra de rocha

é a que apresenta o menor teor no elemento em questão – cerca de  $4 \text{ mg.kg}^{-1}$  As. No entanto, os gabros de Beja são rochas que pertencem a um meio alcalino e este facto pode influenciar a mobilização do As. Apello *et al.* (2002) mostram que elevadas concentrações de bicarbonato podem levar à mobilização do As por desorção, enquanto que Kim *et al.* (2000) sugerem que a interacção directa entre o ião  $\text{HCO}_3^-$  e sulfuretos de As e sulfossais pode existir, propondo que o As forma complexos estáveis em solução. No entanto, alguns autores (Neuberger & Helz, 2005; Radu *et al.*, 2005) refutam os resultados obtidos pelos autores supracitados. Nos seus trabalhos concluíram que os complexos formados entre os carbonatos e o As são desprezáveis para os valores de carbonatos encontrados na maioria das águas naturais. Além do mais, Radu *et al.* (2005), referem ainda que a competição entre o carbonato e o As é muito baixa em comparação com o As adsorvido.

A figura 6.16 apresenta os gráficos  $\text{Fe}/\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mn}/\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Fe}/\text{pH}$  e  $\text{Mn}/\text{pH}$ .

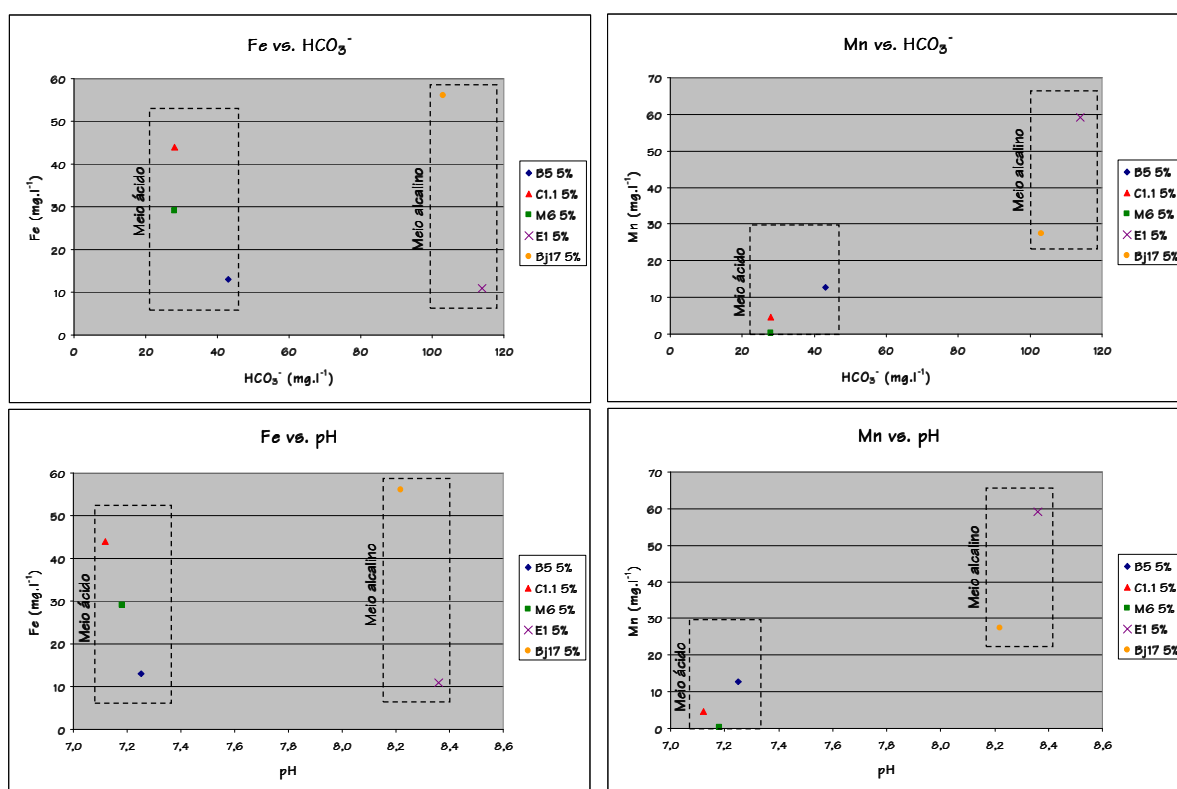


Figura 6.16 – Gráficos  $\text{Fe}/\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mn}/\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Fe}/\text{pH}$  e  $\text{Mn}/\text{pH}$  referentes às soluções derivadas do ensaio de agitação com uma concentração de hidrocarbonetos de 5% v/v.

A observação conjunta da figura 6.16 e do Quadro 6.2 permite afirmar que o Fe não apresenta uma correlação positiva com os bicarbonatos nem com o valor de pH, já que as amostras com elevadas concentrações de Fe apresentam valores quer altos quer baixos naqueles 2 parâmetros. O Mn caracteriza-se por apresentar um comportamento diferente, pois constata-se que, regra geral, em solução a existência de elevados teores de Mn está associada à presença de concentrações elevadas de  $\text{HCO}_3^-$  e altos valores de pH. A excepção diz respeito à amostra C 1.1 cujo comportamento pode ser imputado ao facto da amostra em questão ser um solo e o comportamento dos elementos poder ser diferente. Novamente, o teor de bicarbonatos (e consequentemente o valor do pH) separa as amostras em dois grupos distintos, aquelas pertencentes a um meio ácido (B 5, C 1.1 e M 6) e as que fazem parte de um meio alcalino (E 1 e Bj 17).

### Síntese Interpretativa

Apesar do ensaio de agitação com hidrocarbonetos derivados do petróleo ter sido uma abordagem superficial e preliminar relativamente à temática da mobilização de As em aquíferos contaminados com hidrocarbonetos e cujo suporte rochoso não se caracterize por elevados teores de As, os resultados obtidos parecem indicar que a degradação da matéria orgânica derivada do petróleo pode ser responsável pela mobilização do metalóide em questão para a água subterrânea. Não obstante a duração do ensaio ter sido bastante curta, os resultados parecem indicar que após 30 dias de agitação os elevados teores de As existente em solução derivam da degradação dos hidrocarbonetos. A boa correlação entre os teores de As e de Mn nas soluções correspondentes às diferentes amostras, o facto de os teores de Mn mais elevados corresponderem a teores elevados de  $\text{HCO}_3^-$  em solução e também o facto de ter havido um incremento na concentração de bicarbonatos sob a forma de  $\text{HCO}_3^-$  por comparação com o teor deste analítico nas águas da chuva são dados que parecem confirmar a hipótese proposta. De facto, a sequência das reacções que tomam lugar durante a degradação da matéria orgânica derivada de hidrocarbonetos e que foi apresentada no capítulo 3, demonstra que existe produção de  $\text{HCO}_3^-$  e presença de Mn e As em solução. Os teores de As em solução extraídos durante a

agitação com cloridrato de hidroxilamina (As associado aos óxidos de Mn) quando da aplicação da extracção química selectiva sequencial – 3,4 mg.l<sup>-1</sup> na amostra B 5, 2,4 mg.l<sup>-1</sup> na amostra C 1.1, 0,8 mg.l<sup>-1</sup> na amostra M 6, 1 mg.l<sup>-1</sup> na amostra E 1 e 0,2 mg.l<sup>-1</sup> na amostra Bj 17, foram sempre maiores do que o teor de As mobilizado para a solução durante o ensaio de agitação com hidrocarbonetos. Este facto é justificável pela cinética do ensaio de extracção química selectiva sequencial e pela curta duração do ensaio de agitação com hidrocarbonetos. O valor da alcalinidade, medido sob a forma de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, também está de acordo com a hipótese proposta, já que um dos produtos de reacção da degradação de hidrocarbonetos é a criação de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Em todas as amostras verifica-se que houve um aumento da alcalinidade, já que os valores de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresentados no Quadro 6.2 reportam-se somente ao ião bicarbonato gerado durante o ensaio uma vez que a contribuição da água da chuva, das rochas, do sedimento e do solo e da matéria orgânica foi contabilizada e subtraída ao valor total medido no final do ensaio.

Como foi anteriormente mencionado, este ensaio teve uma abordagem superficial e preliminar, havendo determinadas características que deveriam ter sido avaliadas, nomeadamente o teor de oxigénio dissolvido (a degradação de compostos orgânicos derivados do petróleo está associada a condições anaeróbias) e o potencial redox. Estes parâmetros não foram medidos devido a dificuldades técnicas e serviriam para confirmar todos os dados obtidos. Não obstante, esta abordagem superficial parece confirmar que em aquíferos com baixos teores em As no substrato rochoso/sedimentar uma possível contaminação com compostos de carbono derivados do petróleo pode acarretar um outro tipo de contaminação (inorgânico) derivado da degradação da matéria orgânica.





## 7. Conclusões

A realização deste estudo teve como objectivos principais conhecer os teores e o comportamento do As em seis aquíferos de Portugal Continental noutros tantos contextos geológicos. Dos aquíferos estudados, dois dizem respeito ao Maciço Antigo Indiferenciado (Vila Flor – Formação Filito-Quartzítica e Baião – Granitos), dois localizam-se na Orla Ocidental (Cacia – Sedimentos do Neogénico em Cacia e Mamodeiro - Sedimentos do Cretácico) e dos restantes dois, um reporta-se aos Calcários Dolomíticos de Escusa e o outro aos Gabros de Beja.

No que respeita a Vila Flor, verifica-se que esta zona se caracteriza por apresentar elevados teores em As nas rochas e nas águas subterrâneas. Por vezes, neste último meio amostral os teores encontrados são superiores entre 6 e 63 vezes aos  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  propostos por lei como sendo a concentração máxima admitida para água de consumo humano. Em termos de especiação de As nas águas subterrâneas, os resultados demonstram que a espécie mais abundante em solução é a  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ( $\text{As}^{5+}$ , o menos problemático em termos de toxicidade) e que os índices de saturação são todos negativos, indicando que, se as condições físico-químicas do meio prevalecerem, a mobilização deste elemento das rochas para a água subterrânea continuará a ocorrer. A análise mineralógica permite concluir que existem minerais de As, nomeadamente arsenopirite com alteração para escorodite, bem como As associado a óxidos de Fe. Estes resultados foram confirmados pela extracção química selectiva sequencial, permitindo afirmar que as maiores percentagens deste metalóide estão associadas aos óxidos e hidróxidos de Fe e pontualmente aos sulfuretos. Conclui-se também que há As associado a fases mineralógicas muito lábeis (hidrossolúveis e associadas aos catiões de troca), o que significa que a mobilização deste elemento para as águas subterrâneas ocorre muito facilmente. Os ensaios de coluna realizados com o objectivo de estudar a influência da velocidade de fluxo na mobilização do elemento em questão foram realizados em duas amostras com circulação de água desmineralizada (fases hidrossolúveis) e de EDTA (fases biodisponíveis) a duas velocidades lineares diferentes. Os resultados obtidos

permitem concluir que a mobilização do As das rochas para a água subterrânea é realizada com tempos de contacto muito pequenos, corroborando os resultados da extracção química selectiva sequencial no que respeita à presença de As associado a fases hidrossolúveis e biodisponíveis. Verifica-se também que a disponibilidade do As é muito elevada, pois quanto menor a velocidade de circulação das soluções no interior da coluna maior é o teor extraído. Os resultados obtidos indicam que será a dissolução da scorodite e de outras fases hidrossolúveis o factor responsável pela presença de As em solução. A dissolução de óxidos de Fe com As adsorvido não será um factor responsável pela presença de As em solução, já que os teores de Fe em solução foram nulos ou abaixo do limite de detecção do método de análise para o caso da circulação com água desmineralizada.

Relativamente a Baião, verifica-se que os teores nos granitos não são muito elevados, mas ainda assim superiores aos propostos por vários autores. Do total de amostras de água subterrânea colhidas nesta zona, verifica-se que uma apresenta um teor em As cerca de três vezes superior ao limite máximo imposto por lei para água de consumo humano ( $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ ), enquanto que noutra amostra esse valor é atingido. Em termos de especiação do As existente em solução, os resultados obtidos demonstram que o ião arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ) é sempre mais abundante que o arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) e que a espécie mais frequente é  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Os índices de saturação calculados apresentam valores inferiores a zero, o que corresponde a uma situação de subsaturação de minerais de As em solução. Este facto significa que, se as actuais condições físico-químicas do meio prevalecerem, o teor em As nas águas subterrâneas podem aumentar até ser atingida uma situação de equilíbrio. A análise mineralógica não revelou a presença de fases sólidas de As, mas indicou que algumas micas (biotite) apresentam As na sua composição. A aplicação da extracção química selectiva sequencial revelou que grande parte do As existente nas amostras submetidas a esta técnica está associada a fases mineralógicas muito resistentes (resíduo silicatado e minerais de argila) e aos óxidos de Fe amorfos e cristalinos. No entanto, existe também As associado a fases mais lábeis (fases hidrossolúveis e aos catiões de troca) e os óxidos de Mn têm também uma componente

importante. Os resultados relativos a Baião no que respeita à agitação das amostras com hidrocarbonetos revelou que, apesar do teor em As nos granitos ser baixo, poderão ser mobilizadas para a água subterrânea elevadas quantidades de As devido à degradação da matéria orgânica. Este processo cria condições redutoras que no caso de Baião parecem originar a dissolução dos óxidos de Mn que apresentam As associado. Quando os primeiros são mobilizados para a água subterrânea o segundo também o é, incrementando o teor deste elemento em solução.

Os resultados derivados do estudo dos sedimentos do Neogénico de Cacia mostram que os teores em As na parte sólida deste aquífero são bastante baixos. Verifica-se que os teores de As são mais elevados à superfície (nos primeiros 25/50 cm) do que em profundidade. As águas subterrâneas caracterizam-se por apresentar teores em As muito baixos, com a maioria das amostras a apresentar teores inferiores ao limite de detecção do método analítico. Por este motivo, não foi efectuada a especiação deste metalóide em solução. A análise mineralógica indicou novamente a ausência de minerais de As, mas verifica-se que o teor neste elemento existente nas amostras estudadas deriva da presença de As associado a hematites. Os resultados derivados da extracção química selectiva sequencial permitem afirmar que as fases mineralógicas com maior teor de As associado são os óxidos e hidróxidos de Fe, mas os catiões de troca, os óxidos de Mn e o resíduo silicatado apresentam uma contribuição significativa no que respeita aos teores de As extraídos. Os resultados permitem ainda concluir que não existe As associado a fases hidrossolúveis. A degradação da matéria orgânica derivada de compostos de petróleo originou a presença de elevados teores de As em solução e os resultados permitem afirmar que por diminuição do potencial redox o As associado aos óxidos de Mn foi colocado em solução, pelo que parece haver a indicação que no caso de uma contaminação deste aquífero com hidrocarbonetos derivados do petróleo haverá um enriquecimento de As em solução.

No que concerne à zona de estudo de Mamodeiro, os sedimentos estudados também se caracterizam por apresentar concentrações em As bastante baixas, mas algumas amostras demonstram ter maior teor em As do que o proposto por alguns

autores. A análise das amostras de água subterrânea permite concluir que os teores no elemento em questão são muito baixos, cerca de 10 vezes menos do que a concentração máxima admitida por lei para águas de consumo humano, facto que impediu a especiação deste elemento nas águas subterrâneas. É possível concluir que nas amostras seleccionadas para este estudo não foram encontrados minerais de As. Também não foram encontrados minerais com aquele elemento associado. No entanto, os resultados derivados da extracção química selectiva sequencial permitem concluir que as fases suporte do As são os óxidos e hidróxidos de Fe (com o maior percentual), o resíduo silicatado, os óxidos de Mn e os catiões de troca (com o menor percentual). Tal como para as duas zonas de estudo anteriores, a presença de hidrocarbonetos neste aquífero pode ser o factor responsável pela mobilização de As dos sedimentos para a água subterrânea. Os ensaios de agitação com aquele tipo de composto de carbono parecem indicar que se criam condições redutoras que levam à diminuição do potencial redox, que consequentemente origina a dissolução dos óxidos de Mn e do As a eles adsorvido. Apesar da solução derivada da aplicação deste ensaio aos sedimentos de Mamodeiro apresentar teores em Mn um pouco inferiores ao esperado, a hipótese inicial parece confirmar-se.

O estudo dos calcários dolomíticos de Escusa permite concluir que, regra geral, os teores em As nestas rochas são bastante baixos. No entanto, verifica-se uma excepção numa amostra, que apresenta uma concentração neste elemento muito elevada e totalmente fora do contexto das restantes amostras. As amostras de água subterrâneas colhidas em Escusa apresentam, em todos os casos, teores em As abaixo do limite de detecção do equipamento de análise, pelo que não foi possível efectuar a especiação deste metalóide na água subterrânea. A análise mineralógica veio confirmar a pureza desta litologia mencionada por alguns autores, verificando-se que na sua constituição química encontra-se basicamente calcite e dolomite. A análise por microsonda electrónica permite ainda concluir que existe anquerite. Os resultados derivados da extracção química selectiva sequencial mostram que o As existente nas amostras submetidas a esta técnica está fundamentalmente associado aos óxidos de Fe cristalinos. A componente associada aos carbonatos e aos óxidos de Mn tem uma menor

expressão, mas é ainda importante. Não foi extraído As durante a agitação com água da chuva, concluindo-se que as fases mineralógicas mais lábeis (hidrossolúveis) não são portadoras daquele elemento. Durante o decorrer deste ensaio laboratorial verificou-se que as amostras foram totalmente decompostas pela etapa que englobava a agitação com o reagente de Tamm sob radiação U. V., facto que não é estranho dada a natureza química das amostras. Essa natureza (características carbonatadas) foi provavelmente responsável pelo comportamento do As durante os ensaios de agitação com hidrocarbonetos, já que foi a amostra de Escusa que mobilizou para a solução maior teor de As. Apesar de ser a amostra com maior teor em As, o teor de  $\text{HCO}_3^-$  mais elevado pode ser responsável por uma maior mobilização do metalóide em estudo. Os dados obtidos levam a concluir que provavelmente é a redução dos óxidos de Mn, devido à degradação da matéria orgânica, o factor responsável pela mobilização do As.

Em relação aos gabros de Beja, esta litologia caracteriza-se por apresentar teores em As bastante baixos, mas apesar de a maioria das amostras apresentar teores neste elemento abaixo do limite de detecção do equipamento analítico, nas amostras onde isso não acontece os teores determinados são superiores aos valores propostos na bibliografia para gabros. As amostras de água subterrânea apresentam teores de As também bastantes baixos, ficando num patamar bastante inferior aos  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  impostos pela legislação como sendo a concentração máxima admitida para água de consumo humano. Devido a estas baixas concentrações, a especiação do As naquele meio amostral não foi efectuada. A análise mineralógica não revelou minerais de As, embora tivessem sido encontradas quantidades ínfimas de sulfuretos (pirite e calcopirite), não tendo sido também observado As associado a outros minerais. Os resultados da aplicação da extracção química selectiva sequencial permitem afirmar que nas amostras da litologia agora em estudo o As está essencialmente associado aos óxidos de Fe (amorfo e cristalinos), ao resíduo silicatado e aos catiões de troca. As fases hidrossolúveis não são suporte para o metalóide em estudo. Os óxidos de Mn também contribuíram com pouco As para solução, dado que está de acordo com os resultados obtidos pelo ensaio de agitação com hidrocarbonetos. Apesar deste facto, este ensaio parece demonstrar que o

As pode ser mobilizado para a solução em aquíferos contaminados com hidrocarbonetos, mesmo que o teor em As na litologia do aquífero seja baixo. Novamente, os resultados parecem revelar que foi a mobilização dos óxidos de Mn o factor responsável pela existência de As em solução.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### A

- AL, T., BANKS, V., LOOMER, D., PARKER, B. & MAYER, K. (2006) – Metal mobility during *in situ* chemical oxidation of TCE by  $\text{KMnO}_4$ . *Journal of Contaminant Hydrology*, **88**, 1 – 2, p. 137 - 152.
- ALENCOÃO, A. M. & PORTUGAL FERREIRA, M. R. (1997) – Hidrogeologia em maciços graníticos e metamórficos (Bacia Hidrográfica do rio Pinhão, NE de Portugal): parâmetros condicionantes e valores médios de recarga e descarga. *Hydrogeology of hard rocks, some experiences from Iberian Península and Bohemian Massif*. Ed. By J. G. Yélamos & F. Villaroya, Madrid, p. 89 - 100.
- ALLOWAY, B.J. (1995) – *Soil processes and the behavior of heavy metals*. *Heavy Metals in Soils*, Blackie Academic and Professional, 2<sup>nd</sup> Edition, London, p. 11 - 37.
- ALMEIDA, C., MENDONÇA, J. J. L., JESUS, M. R. & GOMES, A. J. (2000a) – *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental – Maciço Antigo*. Relatório do INAG, Lisboa, p. 1 - 42.
- ALMEIDA, C., MENDONÇA, J. J. L., JESUS, M. R. & GOMES, A. J. (2000b) – *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental – Orla Ocidental*. Relatório do INAG, Lisboa, p. 134 - 155.
- ALMEIDA, C., MENDONÇA, J. J. L., JESUS, M. R. & GOMES, A. J. (2000c) – *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental – Calcários Dolomíticos de Escusa*. Relatório do INAG, Lisboa, p. 50 - 57.
- ALMEIDA, C., MENDONÇA, J. J. L., JESUS, M. R. & GOMES, A. J. (2000d) – *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental – Gabros de Beja*. Relatório do INAG, Lisboa, p.100 - 107.
- AMIRBAHMAN, A., SCHÖNENBERGER, R., GERHARD, F. & ZOBRIST, J. (2003) – Experimental study and steady-state simulation of biochemical processes in laboratory columns with aquifer material. *Journal of Contaminant Hydrology*, **64**, p. 169 - 190.
- ANDRADE, A. A. S. (1977) – The Beja Ophiolitic Complex in Southern Portugal: A preliminary description. *Memórias e Notícias, Universidade de Coimbra*, nº84, Coimbra, p.49 - 57.
- ANDRADE, A. A. S. (1979) – Aspectos geoquímicos do Ofiolitoide de Beja. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, Tomo 64, Lisboa, p. 39 - 48.
- ANDRADE, A. A. S. (1983) – Contribuiton a l'analyse de la Suture Hercynienne de Beja (Portugal), perspectives metallogeniques. These présentée à l'INPL pour l'obtention du grade de doctour d'etat ès Sciences Naturelles, INPL, Nancy, 137pp.



## A

ANNESER, B., EINSIEDL, F., MECKENSTOCK, R. U., RICHTERS, L., WISOTZKY, F. & GRIEBLER, C. (2008) – High-resolution monitoring of biogeochemical gradients in a tar oil-contaminated aquifer. *Applied Geochemistry*, **23**, 6, p.1715 - 1730.

APELLO, C. A. J., VAN DER WEIDEN, M. J. J., TOURNASSAT, C. & CHARLET, L. (2002) – Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environmental Science & Technology*, **36**, 14, p. 3096 - 3103.

## B

BALDWIN, B. R., NAKATSU, C. H. & NIES, L. (2008) – Enumeration of aromatic oxygenase genes to evaluate monitored natural attenuation at gasoline-contaminated sites. *Water Research*, **42**, 3, p.723 - 731.

BARBOSA, B. P. (1981) – Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000 – Notícia Explicativa da Folha 16 – C, Vagos. Direcção Geral de Geologia e Minas, Serviços Geológicos de Portugal Lisboa, 60pp.

BARCELONA, M. J., GIBB, J. P., HELFRICH, J. A. & GARSKE, E. E. (1985) – Practical guide for ground-water sampling. Illinois State Water Survey, Department of Energy and Natural Resources, Champaign, Illinois, 94pp.

BASSET, J., DENNEY, R. C., JEFFREY, G. H. & MENDHAM, J. (1981) – VOGEL - Análise inorgânica quantitativa. Editora Guanabara, 4ª Ed., Rio de Janeiro, 690pp.

BATISTA, J. A., MUNHÁ, J., OLIVEIRA, J. & RIBEIRO, L. (1976) – Alguns aspectos geológico – petrográficos da bordadura Sul do Complexo Eruptivo de Beja. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, Tomo 60, Lisboa, p. 204 - 213.

BETEJTIN, A. (1977) – Curso de Mineralogia. Editorial Mir, Moscú, 739pp.

BHUMBLA, D. K. & KEEFER, R. F. (1994) – Arsenic mobilization and bioavailability in soils. *Arsenic in the Environment, Part 1: Cycling and Characterization*, J.O. Nriagu (ed.), John Wiley & Sons, New York, p.51 - 83.

## B

BRANDON, T. W. (Editor) (1986) – *Groundwater: Occurrence, Development and Protection*. The Institution of Water Engineers and Scientists, London, 615pp.

BRINDLEY, G. M. & BROWN, G. (1980) – *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, Monograph no. 5, London, 485pp.

BURGESS, W. & PINTO, L. (2005) – Preliminary observations on the release of arsenic to groundwater in the presence of hydrocarbon contaminants in UK aquifers. *Mineralogical Magazine*, **69**, 5, p.887 - 896.

## C

CABRAL, J. L. M. C. (1993) – *Neotectónica de Portugal Continental*. Dissertação de Doutoramento em Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 435pp.

CABRAL, J. & RIBEIRO, A (1989) – *Carta neotectónica de Portugal, escala 1:1000000*. Notícia explicativa, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 10pp.

CARDOSO FONSECA, E. (1981) – *Géochimie de surface de mineralizations sulfurées emn milieux silico-alumineux et carbonate (Portugal)*. Contribution á l'étude des mécanismes de dispersion du Pb et du Zn par voie chimique sélective. Tese de Doutoramento, Universidade de Lovaina, 224pp.

CARDOSO FONSECA, E. & MARTIN, H. (1986) – The selective extraction of Pb and Zn in selected mineral as soil samples. Application in geochemical exploration (Portugal). *Journal of Geochemical Exploration*, **26**, 3, p. 231 - 248.

CARDOSO FONSECA, E. & FERREIRA DA SILVA, E. (1997) – Application of selective extraction techniques in metal-bearing phases identification: a South European case study. *Journal of Geochemical Exploration*, **61**, 1 – 3, p. 203 - 212.

CARDOSO FONSECA, E., FERREIRA DA SILVA, M. E., MARTINS, E. M., PATINHA, C., MORENO, F., & REIS, A. P. (1999) – *Extracção química selectiva: princípios e problemas*. *Geociências*, **13**, 1/2, Aveiro, p. 45 - 57.

CARRUTHERS, A. (2004) – *An experimental and modelling study of the sorption of arsenic on goethite*. PhD. Thesis in Geosciences, University College London, 247pp.



CARVALHO, J. M. (1991) – Águas subterrâneas para agricultura em rochas cristalinas de Trás-os-Montes. II Seminário Luso-Espanhol de Estruturas Rurais, CENTER, Madrid.

CARVALHO, J. M., MEDEIROS, A. L. C. & GARCIA, S. C. F. M. V (2004) – Caracterização hidroquímica de algumas áreas do Maciço Antigo Português. 7º Congresso da Água, Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, Lisboa, CD-ROM.

CARVALHO, J. M., CHAMINÉ, H. I., AFONSO, M. J., ESPINHA, J., MEDEIROS, A., GARCIA, S., GOMES, A., TEIXEIRA, J. & FONSECA, P. E. (2005) – Productivity and water cost in fissured-aquifers from the Iberian crystalline basement (Portugal): hydrogeological constraints. Water, mining and environment Book Homage to Professor Rafael Fernández Rubio, López-Geta, J. A., Pulido Bosch, A. & Baquero Úbeda, J. C. (eds.), Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, p. 193 - 207.

CHAMBEL, A., DUQUE, J. & NASCIMENTO, J. (2002) – Hidrogeologia das rochas cristalinas do Alentejo: Nova cartografia proposta com base nos resultados do projecto ERHSA. Resumos de Comunicações do 6º Congresso da Água, APRH-Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, Porto, p. 85 - 86.

CHANG, L. L. Y., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1996) – Rock-forming minerals – Non-silicates - Sulphates, carbonates, phosphates and halides. Longman Group Limited, 2<sup>nd</sup> edition, Essex, 383pp.

CHEN, B., SHAND, C. A. & BECKETT, R. (2001) – Determination of total and EDTA extractable metal distributions in the colloidal fraction of contaminated soils using SdFFF-ICP/HRMS. Journal of Environmental Monitoring, **3**, 1, p.7 - 14.

CHOFFAT, P. (1900) – Recueil de monographies stratigraphiques sur le système Crétacique du Portugal. Deuxième étude: le Crétacique Supérieur au Nord du Tage. Mem. Dir. Serv. Geológicos de Portugal, Lisboa, p. 201 - 287.

CHOMCHOEI R., HANSEN, E. H. & SHIOWATANA, J. (2004) – Utilizing a sequential injection system furnished with an extractions microcolumn as a novel approach for executing sequential extractions of metal species in solid samples. Analytica Chimica Acta, **526**, 2, p. 177 - 184.

## C

CONDESSO DE MELO, M. T. (1996) – Laboratory Studies of glyphosate equilibrium and kinetic adsorption processes in soils of the Maresme Region (Barcelona, Spain). Dissertação de Mestrado, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha, 180pp.

CONDESSO DE MELO, M. T. (2002) – Flow and hydrogeochemical mass transport model of the Aveiro Cretaceous multilayer aquifer (Portugal). Tese de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro, 196pp.

CONDESSO DE MELO, M. T., MARQUES DA SILVA, M. A. & EDMUNDS, W. M. (1999) – Hydrochemistry and flow modelling of the Aveiro multilayer Cretaceous aquifer. *Physics and Chemistry of the Earth (B)*, **24**, 4, p. 331 - 336.

CONDESSO DE MELO, M. T., CARREIRA PAQUETE, P. M. M. & MARQUES DA SILVA, M. A. (2001) – Evolution of the Aveiro Cretaceous aquifer (NW Portugal) during the Late Pleistocene and present day: evidence from chemical and isotopic data. *Paleowaters in Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene*. The Geological Society, London, p. 139 - 154.

CONDESSO DE MELO, M. T., CABANO, G. & MARQUES DA SILVA, M.A. (2002) – Evolução hidrogeoquímica do sistema Multiaquífero Quaternário de Aveiro. *Proceedings do 6º Congresso da Água*, Porto (Portugal), 18-22 Março, CD-ROM.

CUSTODIO, E & LLAMAS, M. R. (1976) – Hidrologia Subterrânea. Ediciones Omega, 1ª Edición, Tomo I, Barcelona, 1157pp.

## D

DE GREGORI, I., FUENTES E., OLIVARES D. & PINOCHET, H. (2004) – Extractable copper, arsenic and antimony by EDTA solution from agricultural Chilean soils and its transfer to alfalfa plants (*Medicago sativa* L.). *Journal of Environmental Monitoring*, **6**, 2, p. 38 - 47.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1962) – Rock-forming minerals – Non silicates. Longmans, London, 371pp.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1992) – Minerais constituintes das rochas - Uma introdução. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 724pp.

## D

DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1997) – *Rock-forming minerals - Double-chain silicates*. The Geological Society, 2<sup>nd</sup> edition, London, 764pp.

DINIS, J., REY, J. & GRACIANSKI, P.C. (2002) – *Le Bassin lusitanien (Portugal) à l'Aptien supérieur – Albien: organisation séquentielle, proposition de corrélations, évolution*. C. R. Geoscience, **334**, p. 757 - 764.

DREVER, J. I. (1997) – *The Geochemistry of Natural Waters – Surface and Groundwater Environments*. Prentice Hall, 3<sup>rd</sup> Edition, New Jersey, 436pp.

DUQUE, J. (1997) – *Caracterização hidrogeológica e modelação matemática do Aquífero dos Gabros de Beja*. Dissertação de Mestrado em Geologia Económica e Aplicada, Universidade de Lisboa, 213pp.

## E

EPA - Environmental Protection Agency (1982) – *Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater*. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH, 416pp.

## F

FERNANDES, A. P., PERDIGÃO, J. C., CARVALHO, H. F & PERES, A. M. (1973) – *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 – Notícia Explicativa da Folha 28 – D, Castelo de Vide*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 44pp.

FERREIRA, A. M. (2000) – *Dados geoquímicos de base de sedimentos fluviais de amostragem de baixa densidade de Portugal Continental: Estudo de factores de variação regional*, Volume II. Dissertação de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro, 234pp.

FERREIRA, J. P. L, MOINANTE, M. J., OLIVEIRA, M. M., LEITÃO, T. E., NOVO, M. E., MOREIRA, P. & HENRIQUES, M. J. (2000) – *Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Sado*, Volume III – *Análise*, Parte 1

## F

– Subsistema Hidrológico. Relatório disponível online em <http://www.drarn-a.pt/pbh/pbhsado/index.html>, 03.Dez.2004.

FERREIRA, M. M. S. I. (2004) – Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade . Dissertação de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro, 285pp.

FERREIRA, P. L. O. (1995) – Hidrogeologia do Quaternário da região Norte da Ria de Aveiro (aplicação de isótopos ambientais). Dissertação de Mestrado em Geoquímica, Universidade de Aveiro, 102pp.

FERREIRA DA SILVA, E. (1995) – Geoquímica dos elementos maiores e vestigiais em sistemas perturbados. Contribuição para a caracterização ambiental do concelho de Águeda utilizando meios amostrais diferenciados. Dissertação de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro, 386pp.

FETTER, C. W. (2001) – Applied Hydrogeology. Prentice-Hall, 4<sup>th</sup> Edition, New Jersey, 598pp.

FIALHO, A. (2003) – Recursos hídricos subterrâneos; in DRAOT – Alentejo, Anuário dos Recursos Hídricos do Alentejo – Ano Hidrológico 2001/2002. Relatório disponível online em <http://www.ccdra.gov.pt/default.asp?eixo=3&id=5>, 03.Dez.2004.

## G

GOMES, C. S. F. (1988) – Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457pp.

## K

KAO, C. M., CHEN, S. C., WANG, J. Y., CHEN, Y. L. & LEE, S. Z. (2002) – Remediation of PCE-contaminated aquifer by an in situ two-layer biobarrier: laboratory batch and column studies. Water Research, **37**, 1, p.27 - 38.

## K

KEIJZER, TH. J. S., MIDDELDORP, P. F., VAN HALPHEN, M., VAN DER LINDE, P. R. & LOCH, J. P. G. (2002) – Desorption behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in harbour sludge from the port of Rotterdam, The Netherlands. *Water, Air and Soil Pollution*, **136**, 1 – 4, p.361 - 385.

KIM, B. & McBRIDE, M. B. (2006) – A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, **144**, 2, p. 475 - 482.

KIM, M. J., NRIAGU, J. & HAACK, S. (2000) – Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environmental Science & Technology*, **34**, 15, p. 3094 - 3100.

KLINCHUCH, L. A., DELFINO, T. A., JEFFERSON, J. L. & WALDRON, J. M. (1999) – Does biodegradation of petroleum hydrocarbons affect the occurrence or mobility of dissolved arsenic in groundwater? *Environmental Geosciences*, **6**, 1, p. 9 - 24.

## L

LEE, J. Y. & LEE, K. K. (2003) – Viability of natural attenuation in a petroleum-contaminated shallow sandy aquifer. *Environmental Pollution*, **126**, 2, p.201 - 212.

LÓPEZ, M., GONZÁLEZ, I. & ROMERO, A. (2008) – Trace elements contamination of agricultural soils affected by sulphide exploitation (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Environmental Geology*, **54**, 4, p.805 - 818.

LOVLEY, D. R., BAEDECKER, M. J., LONERGAN, D. J., COZZARELLI, I. M., PHILLIPS, E. J. P. & SIEGEL, D. I. (1989) – Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction. *Nature*, **339**, p.297 - 300.

## M

MANDAL, B. K. & SUZUKI, K. T. (2002) – Arsenic round the world: a review. *Talanta*, **58**, 1, p. 201 - 235.

## M

MARQUES DA SILVA, M. A., (1990) – Hidrogeologia del sistema multiacuifero Cretacico del Bajo Vouga – Aveiro. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Barcelona, Facultad de Geologia, Espanha, 436pp.

MARQUES DA SILVA, M. A. (1992) – Camadas-guia do Cretácico de Aveiro e a sua importância hidrogeológica. *Geociências*, **7**, Aveiro, p. 111 - 124.

MARQUES DA SILVA, M. A., LOPES, J. P. & ALMEIDA, C. (1996) – Produtividade de furos verticais em formações cristalinas na região do Porto. *Geociências*, **II** (1 e 2), Aveiro, p. 109 - 120.

McBRIDE, M. B. (1989) – Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In: Stewart, B.A. (Ed.), *Advances in Soil Science*, vol. 10, Springer-Verlag, New York, p. 1 - 56.

MENENDEZ-VEGA, D., GALLEG0, J. L. R., PELAEZ, A. I., FERNANDEZ DE CORDOBA, G., MORENO, J., MUÑOZ, D. & SANCHEZ, J. (2007) – Engineered *in situ* bioremediation of soil and groundwater polluted with weathered hydrocarbons. *European Journal of Soil Biology*, **43**, 5 – 6, p. 310 - 321.

MIHALJEVIČ, M., SIRS, L., ETTLER, V., ŠEBEK, O. & PRŮŠA, J. (2004) – Oxidation of As-bearing gold ore - A comparison of batch and column experiments. *Journal of Geochemical Exploration*, **81**, 1 – 3, p. 59 - 70.

MONTEIRO, J. P. (1993) – Hidrogeologia da formação carbonatada de Escusa (Castelo de Vide). Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 170pp.

MONTEIRO, J. P. (2001) – Characterisation of a carbonate aquifer for the application of a regional discrete continuum flow model (Castelo de Vide carbonate aquifer – Alentejo, Portugal). Tese de Doutoramento, Universidade de Neuchâtel, Suíça, 143pp.

MONTEIRO, J. P., SILVA, M. L., CARREIRA, P. M. & SOARES, A. M. (1997) – Aplicação de métodos geoquímicos isotópicos à interpretação da hidrodinâmica do aquífero carbonatado da Serra de S. Mamede (Castelo de Vide). *Actas do I Congresso Ibérico de Geoquímica*, Sória, p. 544 - 551.

MOORE, J. N., FICKLIN, W. H., & JOHNS, C. (1988) – Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environmental Science and Technology*, **22**, 4, p.432 - 437.

MORAIS, C. (Coordenador Geral) (2000) – Plano Bacia Hidrográfica do Rio Sado, Volume III – Análise, III.1 – Caracterização Geral da Bacia, 54pp. Documento disponível online em <http://www.drarn-a.pt/pbh/pbhsado/index.html>, 10.Dez.2004.



## N

NAGORSKI, S. A. & MOORE, J. N. (1999) – Arsenic mobilization in the hyporeic zone of a contaminated stream. *Water Resources Research*, **35**, 11, p.3441 - 3450.

NELSON, N. T., HU, Q & BRUSSEAU, M. L. (2003) – Characterizing the contribution of diffuse mass transfer to solute transport in sedimentary aquifer systems at laboratory and field scales. *Journal of Hydrology*, **276**, 1, p. 275 - 286.

NEUBERGER, C. S. & HELZ, G. R. (2005) – Arsenic(III) carbonate complexing. *Applied Geochemistry*, **20**, 6, p. 1218 - 1225.

NICKSON, R. T., MCARTHUR, J. M., RAVENSCROFT, P., BURGESS, W. G. & AHMED, K. M. (1999) – Mechanism of Arsenic Release to Groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*, **15**, 4, p. 403 - 413.

## O

OLIVEIRA, J. T. (1988) – Carta Geológica de Portugal à escala 1:200.000, Folha 8. Serviços Geológicos de Portugal.

OLIVEIRA, J. T. (1992) – Carta Geológica de Portugal à escala 1:200.000 – Notícia Explicativa da Folha 8. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 91pp.

## P

PACHECO, F. A. L. (1995) – Interação água/rocha em Unidades do Grupo Peritranmontano (Serra da Padrela – Vila Pouca de Aguiar). Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade de Coimbra, Coimbra, 123pp.

PANG, L., CLOSE, M., SCHNEIDER, D. & STANTON, G. (2002) – Effect of pore-water velocity on chemical nonequilibrium transport of Cd, Zn, and Pb in alluvial gravel columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, **57**, 3 – 4, p. 241 - 258.

P

PARALTA, E. (2001) – *Hidrogeologia e modelação estocástica da contaminação por nitratos do aquífero gabro – diorítico da região de Beja*. Dissertação de Mestrado em Georrecursos, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 157pp.

PARALTA, E & RIBEIRO, L. (2001) – *Stochastic modelling and probability risk maps of nitrate pollution in the vicinities of Beja (Alentejo, South Portugal)*. Proc. of 3<sup>rd</sup> International Conference on Future Groundwater Resources at Risk, Lisbon, p. 251 – 261.

PARALTA, E. A., OLIVEIRA, M. M., LUBCZYNSKI, M. W. & RIBEIRO, L. F. (2003) – *Avaliação da recarga do sistema aquífero dos Gabros de Beja segundo critérios múltiplos – Disponibilidades hídricas e implicações agro-ambientais*. Actas do VI Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa (6º SILUSBA), Vol. 3, Cabo-Verde, Praia, p. 501 - 516.

PATINHA, C. (2002) – *Impacto de elementos vestigiais na envolvente de antigas explorações mineiras utilizando meios amostrais diferenciados – contribuição para o conhecimento dos mecanismos de dispersão e fixação dos elementos Cu, Pb, Zn e As em meio superficial*. Dissertação de Doutoramento em Geociências, Universidade de Aveiro, 273pp.

PEINADOR FERNANDES, A., CARVALHO, H. F., MARTINS PERES, A., & PERDIGÃO, J. C. (1972) – *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000, Folha 28 – D, Castelo de Vide*. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Serviços Geológicos.

PEINADOR FERNANDES, A., FIGUEIREDO DE BARROS, R., MARTINS PERES, A., FIGUEIREDO DE CARVALHO, H. & PERDIGÃO, J. C. (1973) – *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000, Folha 29 – C, Marvão*. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Serviços Geológicos.

PEIXINHO DE CRISTO, F. (1985) – *Estudo hidrogeológico do sistema aquífero do Baixo Vouga*. Direcção Geral dos Recursos e Aproveitamentos Hidráulicos, Direcção dos Serviços de Hidrologia, Lisboa, 57pp.

PEIXINHO DE CRISTO, F. (1988) – *Análise dos sistemas de abastecimento público de água nos distritos de Aveiro, Coimbra e Leiria*. Ministério do Planeamento e da Administração do Território, Direcção Geral dos Recursos Naturais, Direcção dos Serviços de Hidrologia, Lisboa, 403pp.

PERDIGÃO, J. C. & FERNANDES, A. P. (1976) – *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 – Notícia Explicativa da Folha 29 – C, Marvão*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 18pp.

P

PEREIRA, E. (Coordenador Geral) (2000) – *Carta geológica de Portugal à escala 1:200.000*, Folha 2. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa.

PEREIRA, E., RIBEIRO, A. & CASTRO, P. (2000) – *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000* – Notícia Explicativa da Folha 7 – D, Macedo de Cavaleiros. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 63pp.

PEREIRA, M. R. M. C. (1999) – *Hidrogeologia das rochas fracturadas da Terra Quente Transmontana*. Tese de Doutoramento em Geociências, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 299pp.

PEREIRA, M. R. & ALMEIDA, C. (1994) – *Captação de água subterrânea em rochas cristalinas: Factores que influenciam a produtividade*. Actas do 2º Congresso da Água, vol. II, p. 187 - 194.

PEREIRA, M. R. & ALMEIDA, C. (1995) – *Caracterização hidráulica dos aquíferos fracturados em Trás-os-Montes Oriental*. Recursos Hídricos, **16**, 3, p. 55 - 65.

PEREIRA, M. R. & ALMEIDA, C. (1997a) – *Influência da posição topográfica e da litologia na produtividade das captações em rochas fracturadas de Trás-os-Montes Oriental (Portugal)*. Actas do 2º Congresso da Água, vol. II, p. 187 - 194.

PEREIRA, M. R. & ALMEIDA, C. (1997b) – *Interpretação de ensaios de caudal de aquíferos fracturados em Trás-os-Montes Oriental (Portugal) por modelos de porosidade dupla e por métodos clássicos*. Hydrogeology of Hard Rocks, some experiences from Iberian Peninsula and Bohemian Massif. Ed. by J. G. Yélamos & F. Villaroya. Madrid. p. 15 - 29.

PEREIRA, M. R., ALMEIDA, C. & MONTES R. (2005) – *Arsenic and trace metals in groundwater of abandoned Au-Ag Freixeda Mine (Portugal NE)*. Abstracts Book of the 9<sup>th</sup> International Mine Water Congress (IMWA 2005), 5<sup>th</sup> – 7<sup>th</sup> September, Oviedo, Spain, p. 75 - 79.

PETROV, P. K., SERAFIMOSVSKA, J. M., ARPADJAN, S., TSALEV, D. L. & STAFILOV, T. (2008) – *Influence of EDTA, carboxylic acids, amino- and hydroxocarboxylic acids and monosaccharides on the generation of arsines in hydride generation atomic absorption spectrometry*. Central European Journal of Chemistry, **6**, 2, p.216 - 221.

## P

PIMENTEL, H. S., LENA, J. C. & NALINI, H. A. (2003) – *Studies of water quality in the Ouro Preto region, Minas Gerais, Brazil: the release of arsenic to the hydrological system*. *Environmental Geology*, 43, p. 725 - 730.

PROT do Centro Litoral (1992) – *Relatório sobre os Recursos Naturais do Centro Litoral, Sistemas Aquíferos*, Coimbra, p. 124 - 130.

PUEYO, M., RAURET, G., BACON, J. R., GOMEZ, A., MUNTAU, H. QUEVAUVILLERE, Ph., & LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F. (2001) - *A new organic-rich soil reference material certified for its EDTA- and acetic acid- extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, following collaboratively tested and harmonised procedures*. *Journal of Environmental Monitoring*, **3**, 2, p.238 – 242.

## Q

QUESADA, C., FONSECA, P. E., MUNHÁ, J., OLIVEIRA, J. T. & RIBEIRO, A. (1994) – *The Beja-Acebuches Ophiolite (Southern Ibéria Variscan fold belt): Geological characterization and geodynamic significance*. *Boletín Geológico y Minero*, **105**, 1, p.3 - 49.

## R

RADU, T., SUBACZ, J. L., PHILLIPPI, J. M & BARNETT, M. O (2005) – *Effects of dissolved carbonate on arsenic adsorption and mobility*. *Environmental Science & Technology*, 39, 20, p. 7875 - 7882.

RASMUSSEN, E.S., LOMHOLT, S., ANDRESEN, C. & VEJBAEK, O.V. (1998) – *Aspects of the structural evolution of the Lusitanian Basin in Portugal and the shelf and slope area offshore Portugal*. *Tectonophysics*, **300**, 1–4, p. 199 - 225.

REIMANN, C. & CARITAT, P. (1998) – *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer-Verlag, Berlin, 398pp.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F. & MELO, L. F. C. (2004) – *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*. *Química Nova*, 27, 5, p.771 - 780.



ROCHA, F. J. F. T. (1993) – *Argilas Aplicadas a Estudos Litoestratigráficos e Paleoambientais na Bacia Sedimentar de Aveiro*. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 399pp.

ROCHA, F. T. & GOMES, C. S. F. (1991a) – Litoestratigrafia das Formações Cretácicas da região da "Ria de Aveiro". Contribuição dos estudos químicos e mineralógicos relativos às fracções argilosas dos sedimentos. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro*, **6**, 1 – 2, p. 47 - 58.

ROCHA, F. J. T. & GOMES, C. S. F. (1991b) – Mineralogical and sedimentological data of the Post-Cretaceous sediments of the Ria de Aveiro region. *Geolis*, **5**, 1 – 2, p. 81 - 86.

ROCHA, F. T. & GOMES, C. S. F. (1991c) – Estudos mineralógicos e sedimentológicos das fracções finas de sedimentos Cretácicos da região de Aveiro – Ílhavo. *Memórias e Notícias, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra, Coimbra*, 112, p. 39 - 52.

ROCHA, F. J. T. & GOMES, C. F. (1993) – Mineralogia de argilas e a reconstituição paleogeográfica dos depósitos plio-pleistocénicos da região de Aveiro. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro*, **8**, 1 – 2, p. 41 - 48.



SANTOS, J. F. H. P. (1990) – *Petrologia do sector ocidental da Unidade de Odivelas (Maciço de Beja)*. Provas de aptidão pedagógica e capacidade científica, Universidade de Aveiro, Aveiro, 226pp.

SANTOS, L. (2005) – *Caracterização sócio – económica dos concelhos, concelho de Beja*. Relatório da Direcção Geral do Ordenamento do Território e Desenvolvimento Urbano, Direcção de Serviços de Estudos e Planeamento Estratégico, Divisão de Estudos e Planeamento, Lisboa, 38pp.

SELINUS, O., ALLOWAY, B., CENTENO, J. A., FINKELMAN, R. B., FUGE, R., LINDH, U. & SMEDLEY, P. (Editors) (2005) – *Essentials of Medical Geology. Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Elsevier Academic Press, Amsterdam, 791pp.

SERRA, A. & COSTA, J. S. (Coordenadores) (1999) – *Plano de Bacia Hidrográfica do rio Vouga. Síntese da análise e diagnóstico da situação actual: Parte I – Enquadramento*, Lisboa, 19pp.

## S

SMEDLEY, P. L. & KINNIBURGH, D. G. (2002) – A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 5, p. 517 - 568.

SNAPE, I., FERGUSON, S. H., HARVEY, P. McA. & RIDDLE, M. J. (2006) – Investigation of evaporation and biodegradation of fuel spills in Antarctica: II – Extent of natural attenuation at Casey Station. *Chemosphere*, **63**, 1, p.89 - 98.

SOARES, A. F., BARBOSA, B. P., & PENA DOS REIS, R. P. B (1982) – Esboço do enquadramento cronoestratigráfico das unidades líticas Pós-Jurássicas da Orla Meso-Cenozóica Ocidental entre os paralelos de Pombal e Aveiro. *Memórias e Notícias, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra, Coimbra*, 93, p. 77 - 91.

SRACEK, O., BHATTACHARYA, P., JACKS, G., GUSTAFSSON, J-P. & BRÖMSEN, M. (2004) – Behaviour of arsenic and geochemical modelling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, **19**, 2, p.169 - 180.

STAPEL, G., CLOETINGH, S. & PRONK, B. (1996) – Quantitative subsidence analysis of the Mesozoic evolution of the Lusitanian basin (western Iberian Peninsula). *Tectonophysics*, **266**, 1 – 4, p. 493 - 507.

## T

TEIXEIRA, C. (1975) – Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 – Folha 16 – A, Aveiro. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Serviços Geológicos.

TEIXEIRA, C. (1981) – Geologia de Portugal – Pré-câmbrico, Paleozóico. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Vol. 1, 629pp.

TEIXEIRA, C & GONÇALVES, F. (1980) – Introdução à geologia de Portugal. Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa, 475pp.

TEIXEIRA, C. & ZBYSZEWSKI, G. (1976) – Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 – Notícia Explicativa da Folha 16 – A, Aveiro. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 39pp.

## T

TEIXEIRA, C., FERNANDES, A. P. & PERES, A. (1967a) – *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000 – Notícia Explicativa da Folha 10 – C, Peso da Régua. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 60pp.*

TEIXEIRA, C., PEINADOR FERNANDES, A., MARTINS PERES, A. & RIBEIRO, A. (1967b) – *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50.000, Folha 10 – C, Peso da Régua. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, Serviços Geológicos.*

## V

VAN DEN BERGH, J., JAKUBOWSKY, B. & BURBA, P. (2001) – *Investigations on the conditional kinetic and thermodynamic stability of aquatic humic substance-metal complexes by means of EDTA exchange, ultrafiltration and atomic spectrometry. Talanta, 55, 3, p. 587 - 593.*

## W

WELCH, A. H. & LICO, M. S. (1998) – *Factors controlling As and U in shallow groundwater, southern Carson Desert, Nevada. Applied Geochemistry, 13, 4, p.521 - 539.*

WU, S. C., LUO, Y. M., CHEUNG, K. C & WONG, M. H. (2006) – *Influence of bacteria on Pb and Zn speciation, mobility and bioavailability in soil: a laboratory study. Environmental Pollution, 144, 3, p. 765 - 773.*

## Z

ZHANG, H., MA, D. & HU, X. (2002) – *Arsenic pollution in groundwater from Heteo Area, China. Environmental Geology, 41, 6, p. 638 - 643.*

## SÍTIOS DA INTERNET

**W 1** – Jornal “O Primeiro de Janeiro” de 28.Nov.2005. Disponível *online* em <http://www.oprimeirodejaneiro.pt/?op=artigo&sec=eccbc87e4b5ce2fe28308fd9f2a7baf3>, 28.Nov.2005.

**W 2** – Jornal “Jornal de Notícias” de 15.Nov.2005. Disponível *online* em [http://jn.sapo.pt/tools/imprimir.html?file=/2005/11/15/pais/arsenio\\_agua.html](http://jn.sapo.pt/tools/imprimir.html?file=/2005/11/15/pais/arsenio_agua.html), 28.Nov.2005.

**W 3** – Jornal “Público” de 12.Jan.2006. Disponível *online* em <http://jornal.publico.clix.pt/viewArticle.asp?id=58013&web=EI>, 13.Jan.2006.

**W 4** – Jornal “Público” de 23.Nov.2007. Disponível *online* em <http://ww2.publico.clix.pt/print.aspx?id=1311632&idCanal=undefined>, 23.Nov.2007.

**W 5** – Jornal “Público” de 15.Nov.2007. Disponível *online* em <http://jornal.publico.clix.pt/print.asp?id=12262453>, 17.Nov.2007.

**W 6** – INE, Instituto Nacional de Estatística: <http://www.ine.pt>, 10.Ago.2005.

**W 7** – Atlas do Ambiente: Hipsometria. Disponível *online* em [http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c\\_hipso](http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c_hipso), 04.Ago.2005.

**W 8** – Viamichelin: <http://www.viamichelin.com>, 04.Ago.2005.

**W 9** – DREAL: Direcção Regional de Economia do Alentejo [http://www.dreal.min-economia.pt/0002.asp?menu=20000&main=industria/licenciamento\\_da\\_actividade\\_indu.htm](http://www.dreal.min-economia.pt/0002.asp?menu=20000&main=industria/licenciamento_da_actividade_indu.htm), 22.Ago.2005.

**W 10** – SNIRH: Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos. Disponível *online* em [http://snirh.pt/snirh.php?main\\_id=4&item=4&objlink=&objrede=](http://snirh.pt/snirh.php?main_id=4&item=4&objlink=&objrede=), 23.Nov.2004.

**W 11** – PBH Douro (2001): Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Douro, Relatório Final, 583pp. Documento disponível *online* em [http://www.inag.pt/inag2004/port/a\\_intervencao/planeamento/pbh/pbh02\\_douro/7/RelFinal.pdf](http://www.inag.pt/inag2004/port/a_intervencao/planeamento/pbh/pbh02_douro/7/RelFinal.pdf), 06.Fev.2006.

**W 12** – Instituto de Meteorologia: Informação climática de Portugal Continental – Precipitação no ano de 2003. Disponível *online* em <http://www.meteo.pt/InformacaoClimatica/Anos/Ano2003/Precipitacao.htm>, 25.Nov.2004.



- W 13** – Atlas do Ambiente: Precipitação total. Disponível *online* em [http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c\\_prectotal](http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c_prectotal), 26.Nov.2004.
- W 14** – Atlas do Ambiente: Evapotranspiração real. Disponível *online* em [http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c\\_evapotranspiracao](http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c_evapotranspiracao), 29.Nov.2004.
- W 15** – Atlas do Ambiente: Humidade do ar. Disponível *online* em [http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c\\_humrelativa](http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c_humrelativa), 26.Nov.2004.
- W 16** – Instituto de Meteorologia: Informação climática de Portugal Continental – Temperatura no ano de 2003. Disponível *online* em <http://www.meteo.pt/InformacaoClimatica/Anos/Ano2003/Temperatura.htm>, 5.Nov.2004.
- W 17** – Atlas do Ambiente: Temperatura. Disponível *online* em [http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c\\_temperatura](http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c_temperatura), 26.Nov.2004.
- W 18** – Atlas do Ambiente: Frequência do vento. Disponível *online* em [http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c\\_vento](http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c_vento), 29.Nov.2004.
- W 19** – Atlas do Ambiente: Tipo de solo. Disponível *online* em [http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c\\_tiposolo](http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c_tiposolo), 29.Nov.2004.
- W 20** – Atlas do Ambiente: Características da paisagem. Disponível *online* em [http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c\\_paisagem](http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c_paisagem), 29.Nov.2004.
- W 21** – SNIG: Sistema Nacional de Informação Geográfica – Tipo de cobertura vegetal Disponível *online* em <http://snig.igeo.pt/COS/>, 25.Nov.2004.
- W 22** – Atlas do Ambiente: Capacidade do uso do solo. Disponível *online* em [http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c\\_cuso](http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp?zona=continente&grupo=&tema=c_cuso), 29.Nov.2004.

**W 23** – PNA - Plano Nacional da Água (2002): Relatório elaborado de acordo com o Decreto-Lei nº45/94 de 22 de Fevereiro. Documento disponível *online* em [http://www.inag.pt/inag2004/port/a\\_intervencao/planeamento/pna/pna.html](http://www.inag.pt/inag2004/port/a_intervencao/planeamento/pna/pna.html), 2.Dez.2004.

**W 24** – INAG, Instituto Nacional da Água (1999a): Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Tejo, 1ª Fase – Análise e Diagnóstico da Situação de Referência, Volume III - Análise, Parte A – Subsistema hidrológico. Relatório disponível *online* em [http://www.inag.pt/inag2004/port/a\\_intervencao/planeamento/pbh/pbh03\\_tejo/1/tejo\\_f1\\_v3\\_texto/parte\\_a\\_iii/hidrologico\\_a\\_iii.pdf](http://www.inag.pt/inag2004/port/a_intervencao/planeamento/pbh/pbh03_tejo/1/tejo_f1_v3_texto/parte_a_iii/hidrologico_a_iii.pdf), 25.Nov.2004.

**W 25** – INAG, Instituto Nacional da Água (1999b): Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Tejo, 1ª Fase – Análise e Diagnóstico da Situação de Referência, Volume III - Análise, Parte D – Subsistema Sócio-Económico. Relatório disponível *online* em [http://www.inag.pt/inag2004/port/a\\_intervencao/planeamento/pbh/pbh03\\_tejo/1/tejo\\_f1\\_v3\\_texto/parte\\_d\\_iii/memoria\\_d\\_iii.pdf](http://www.inag.pt/inag2004/port/a_intervencao/planeamento/pbh/pbh03_tejo/1/tejo_f1_v3_texto/parte_d_iii/memoria_d_iii.pdf), 25.Nov.2004.

**W 26** – EPA - Environmental Protection Agency (1991): Groundwater: Volume II: Methodology. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Centre of Environmental Research Information, Cincinnati, OH, 45268, 141pp. Documento electrónico disponível em <http://nepis.epa.gov>.

**W 27** – ACME Analytical Laboratories Ltd.: Price Brochure. Disponível *online* em <http://www.acmelab.com/cfm/index.cfm?lt=100&ld=6>, 28.Set.2006.

**W 28** – FOREGS ATLAS [a]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Fe.pdf>, 15.Jun.2007.

**W 29** – FOREGS ATLAS [b]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Al.pdf>, 15.Jun.2007.

**W 30** – FOREGS ATLAS [c]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Co.pdf>, 15.Jun.2007.

**W 31** – FOREGS ATLAS [d]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Ga.pdf>, 15.Jun.2007.

**W 32** – FOREGS ATLAS [e]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/La.pdf>, 30.Jun.2007.

**W 33** – FOREGS ATLAS [f]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Sc.pdf>, 30.Jun.2007.

**W 34** – FOREGS ATLAS [p]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Ba.pdf>, 10.Jul.2007.

**W 35** – FOREGS ATLAS [q]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Ni.pdf>, 03.Jul.2007.

**W 36** – FOREGS ATLAS [h]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Cr.pdf>, 03.Jul.2007.

**W 37** – FOREGS ATLAS [g]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Mg.pdf>, 03.Jul.2007.

**W 38** – FOREGS ATLAS [i]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Mn.pdf>, 03.Jul.2007.

**W 39** – FOREGS ATLAS [j]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/U.pdf>, 03.Jul.2007.

**W 40** – FOREGS ATLAS [l]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/V.pdf>, 03.Jul.2007.

**W 41** – FOREGS ATLAS [m]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Tl.pdf>, 03.Jul.2007.

**W 42** – FOREGS ATLAS [n]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/As.pdf>, 10.Jul.2007.

**W 43** – FOREGS ATLAS [o]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Sr.pdf>, 19.Jul.2007.

**W 44** – FOREGS ATLAS [p]: <http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Zn.pdf>, 19.Jul.2007.

ANEXO I

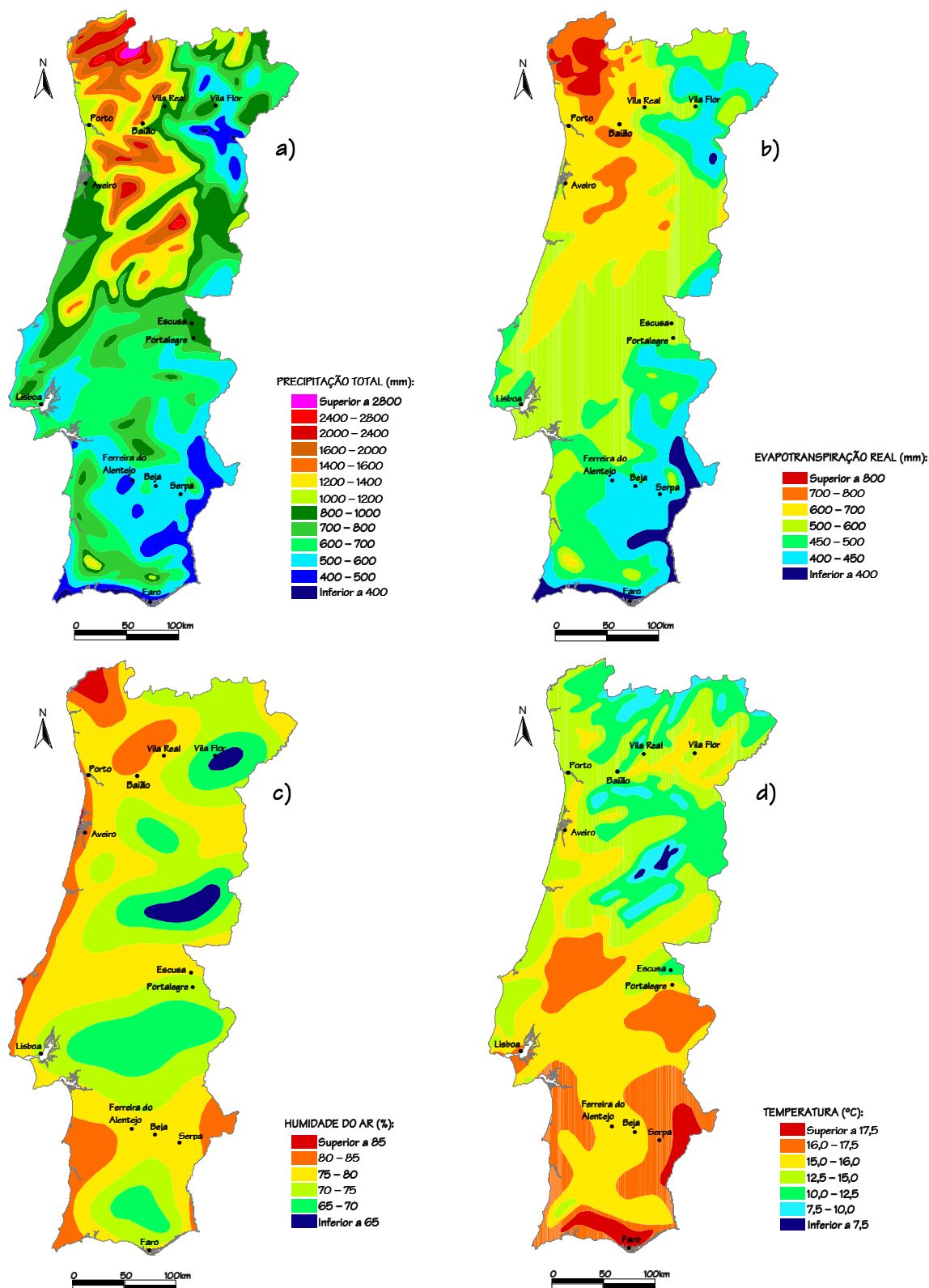


Figura A1.1 – Valores de precipitação média total anual (mm) (a), evapotranspiração real média anual (mm) (b), humidade do ar (%) (c) e temperatura média anual (°C) (d) para Portugal Continental para o período compreendido entre 1931 e 1960 (retirado de Atlas do Ambiente, 2004 – W 13, W 14, W 15 e W 17).

ANEXO II

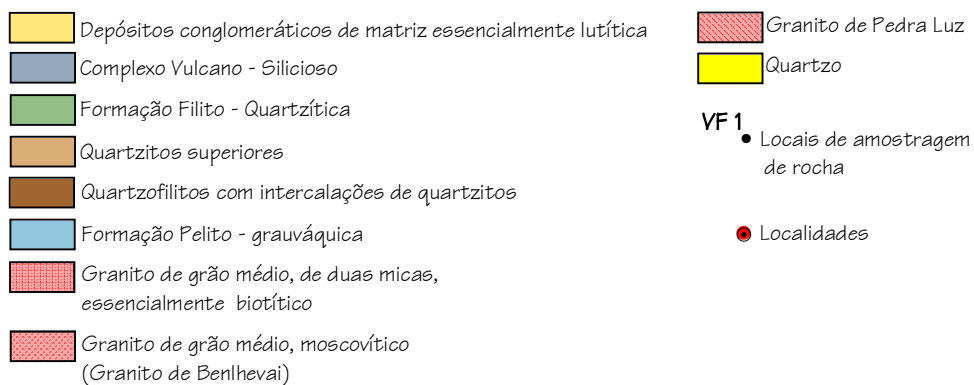
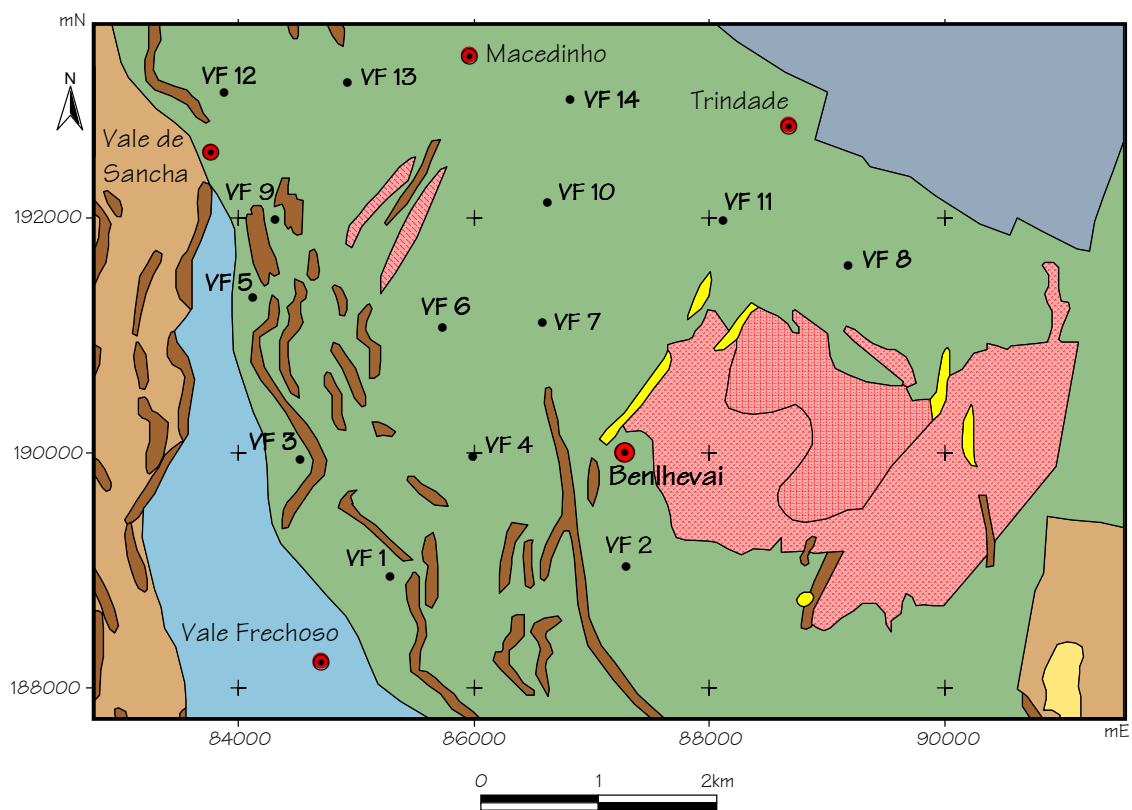


Figura A2.1 – Esboço geológico com localização da amostragem de rochas em Vila Flor.

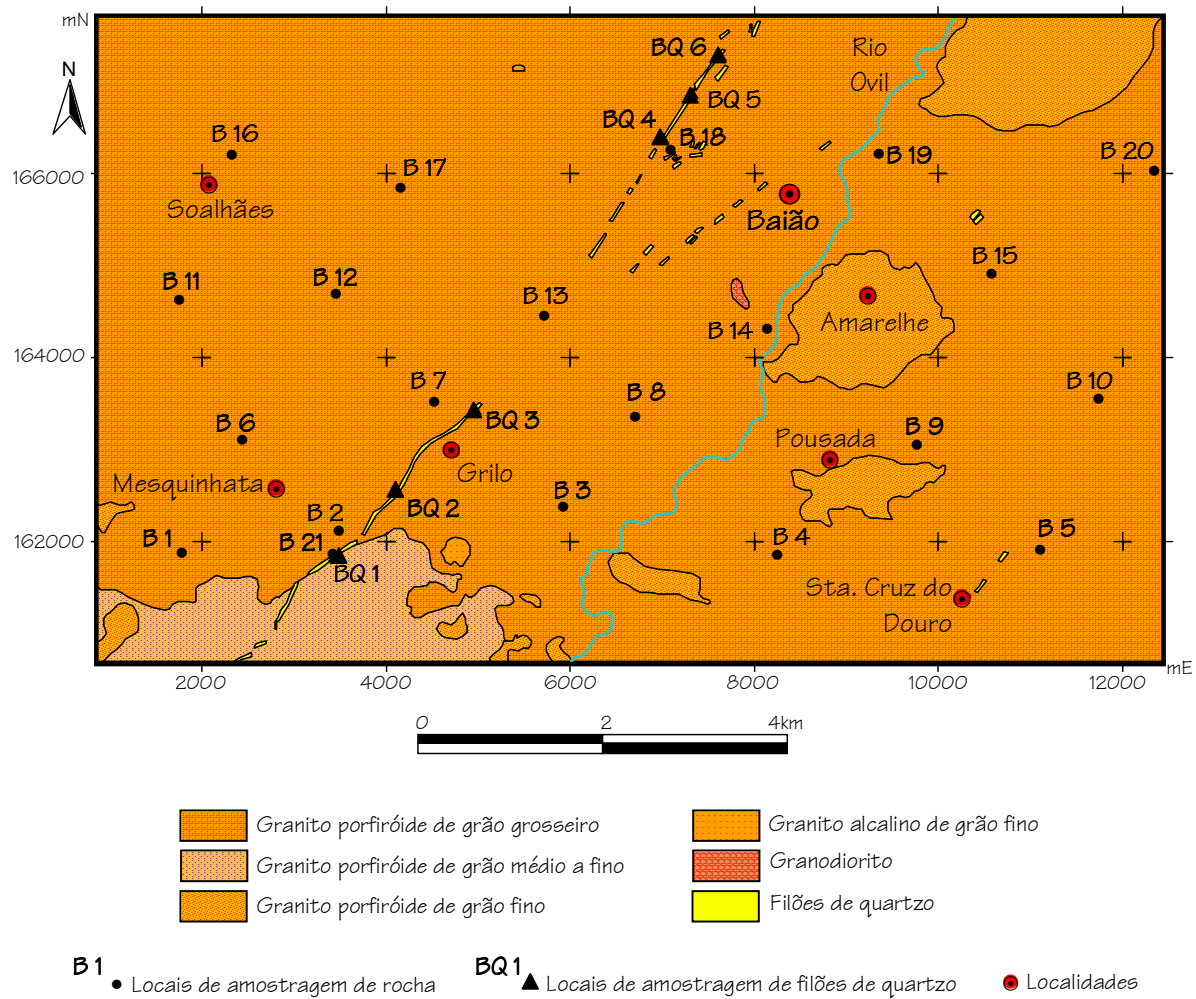


Figura A2.2 – Esboço geológico com localização da amostragem de rochas e de filões de quartzo em Baião.



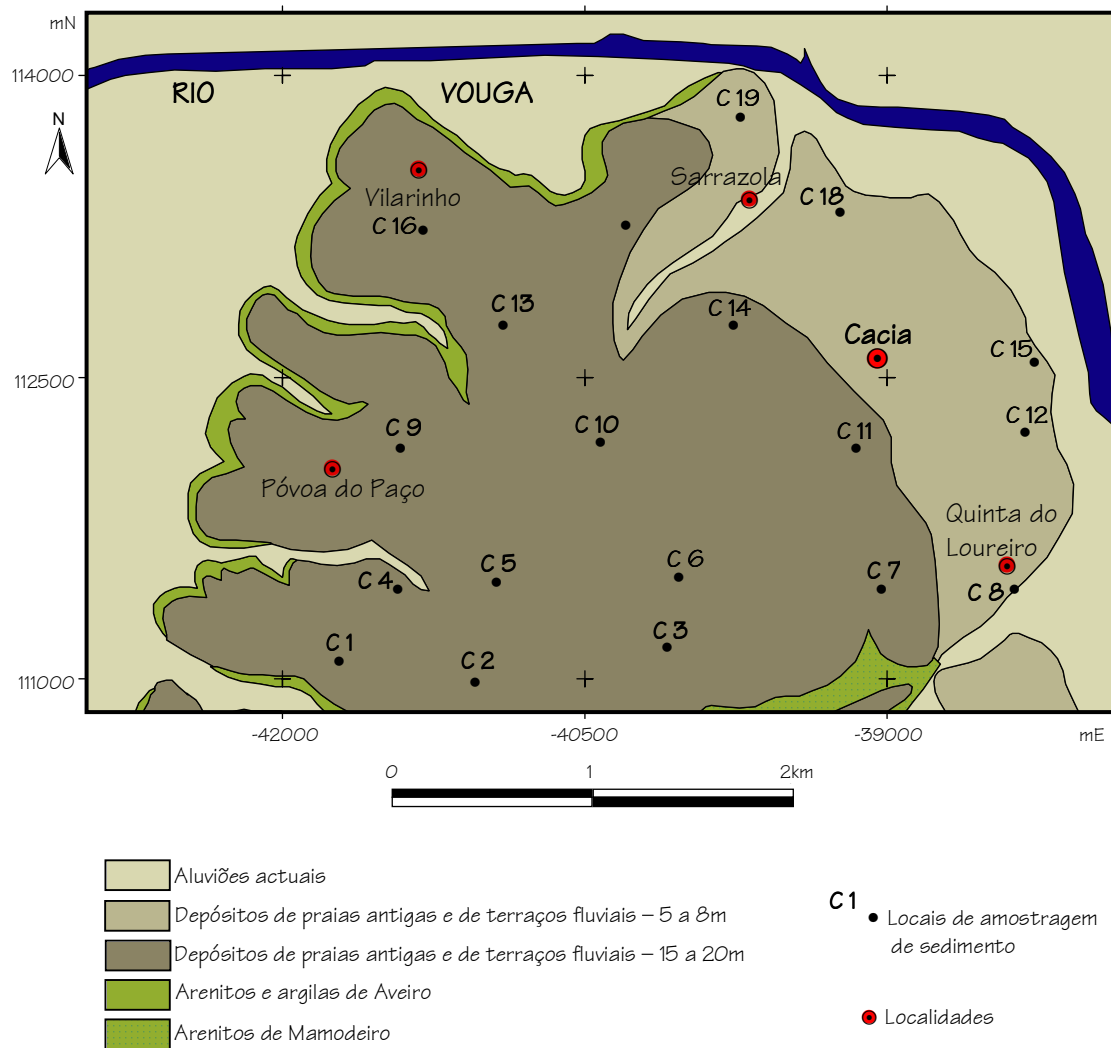


Figura A2.3 – Esboço geológico com localização da amostragem de sedimentos em Cacia.

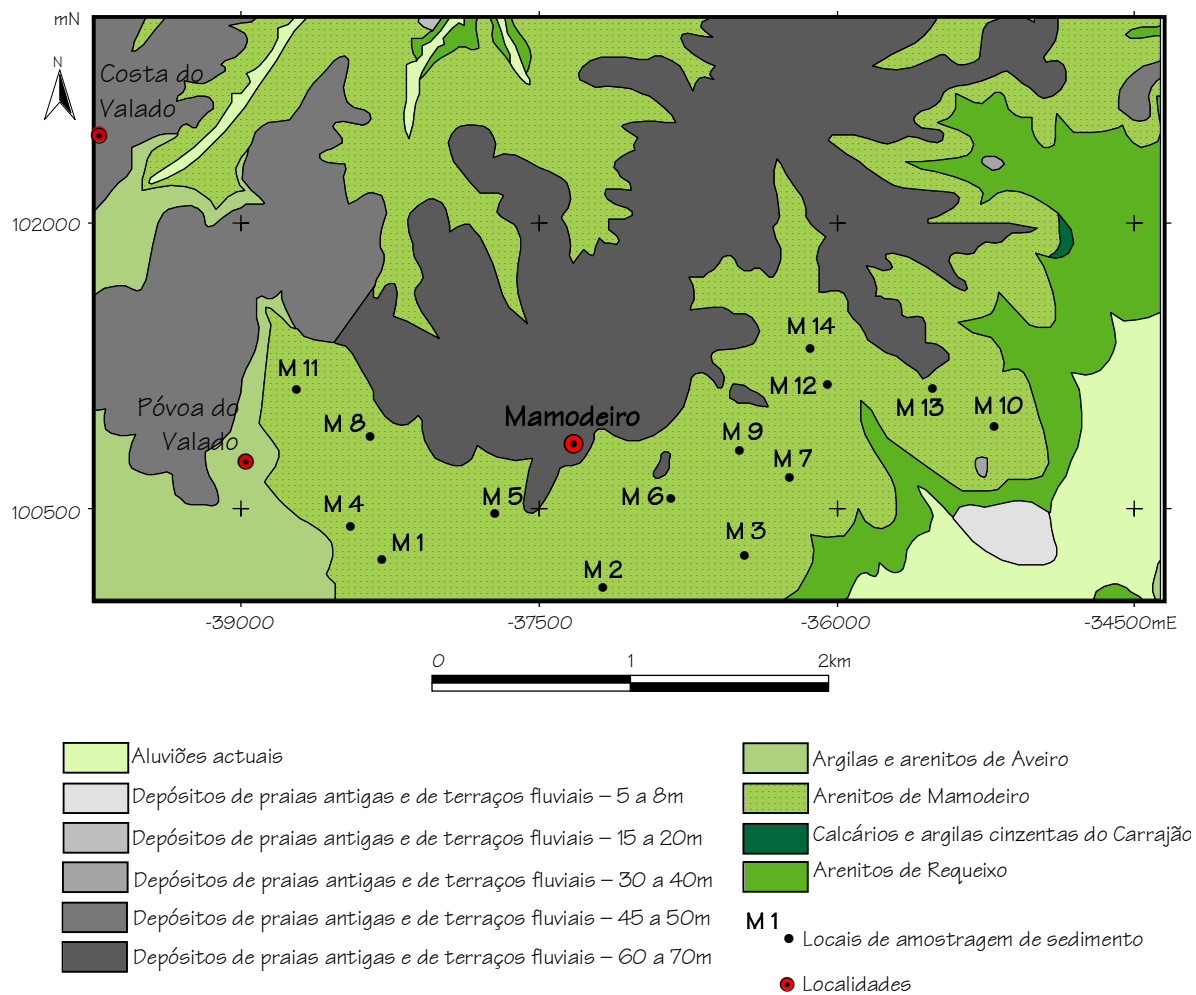


Figura A2.4 – Esboço geológico com localização da amostragem de sedimentos em Mamodeiro.

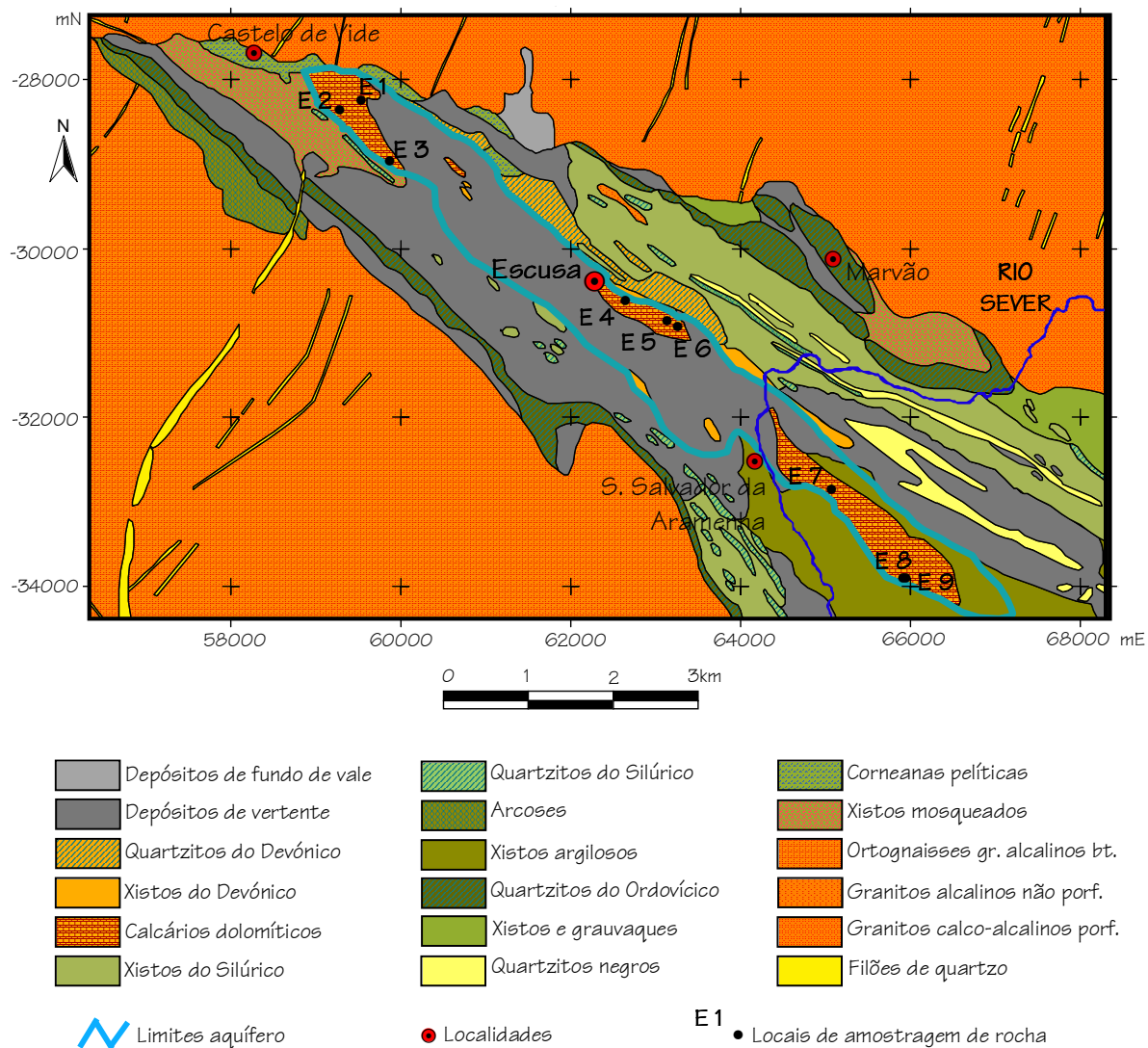


Figura A2.5 – Esboço geológico com localização da amostragem de rocha em Escusa.

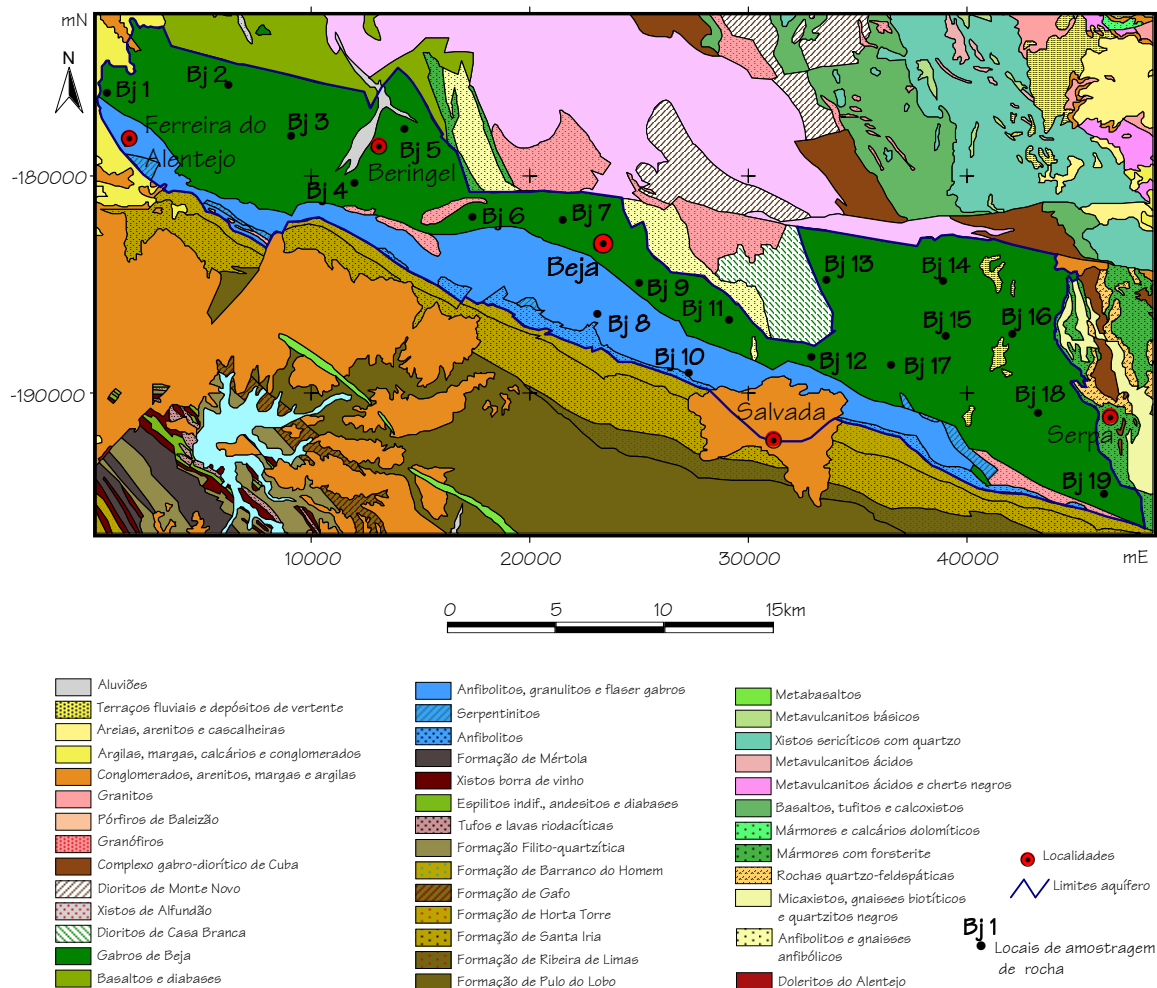


Figura A2.6 – Esboço geológico com localização da amostragem de rocha em Beja.

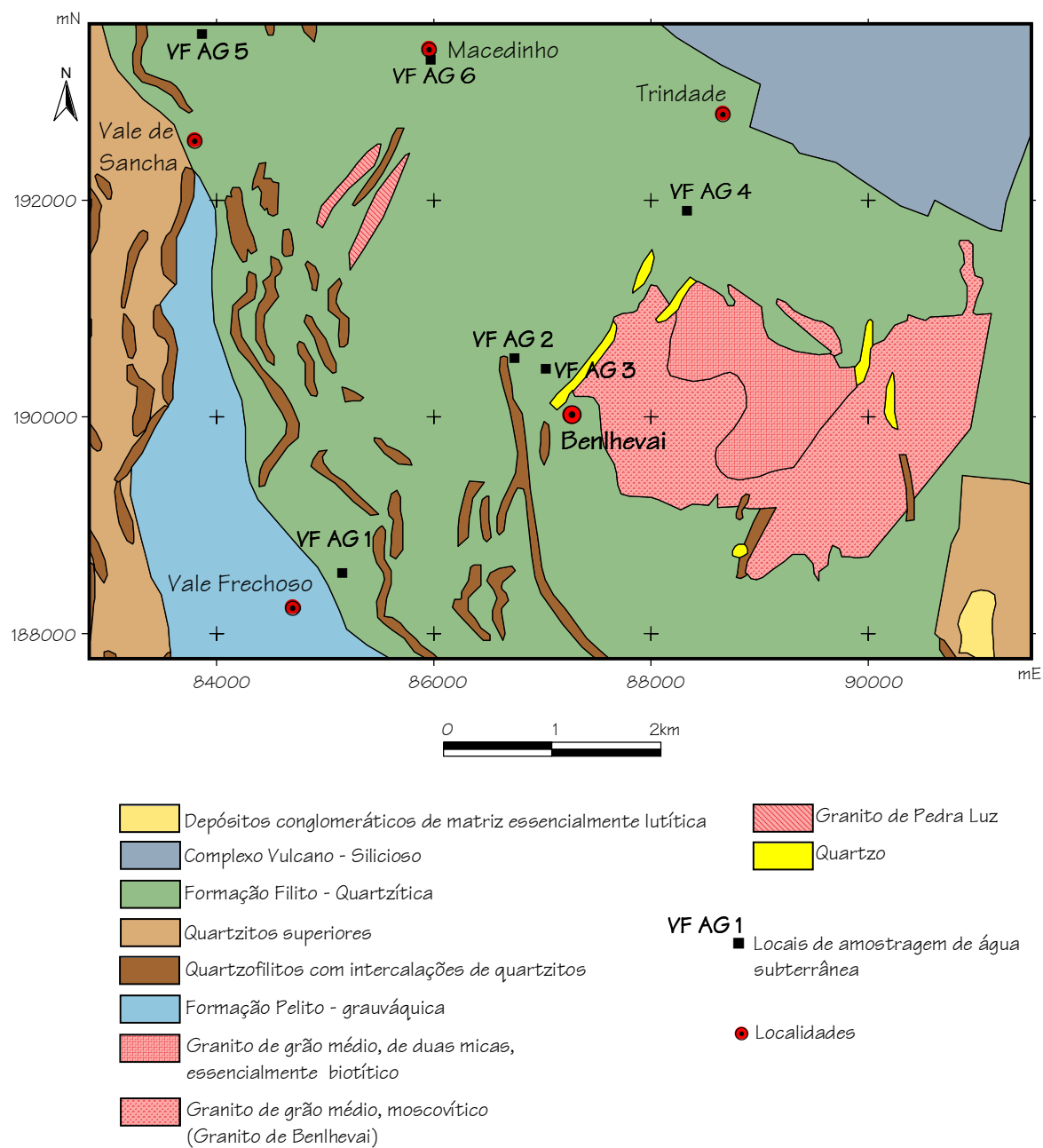


Figura A2.7 – Esboço geológico com localização da amostragem de águas subterrâneas em Vila Flor.

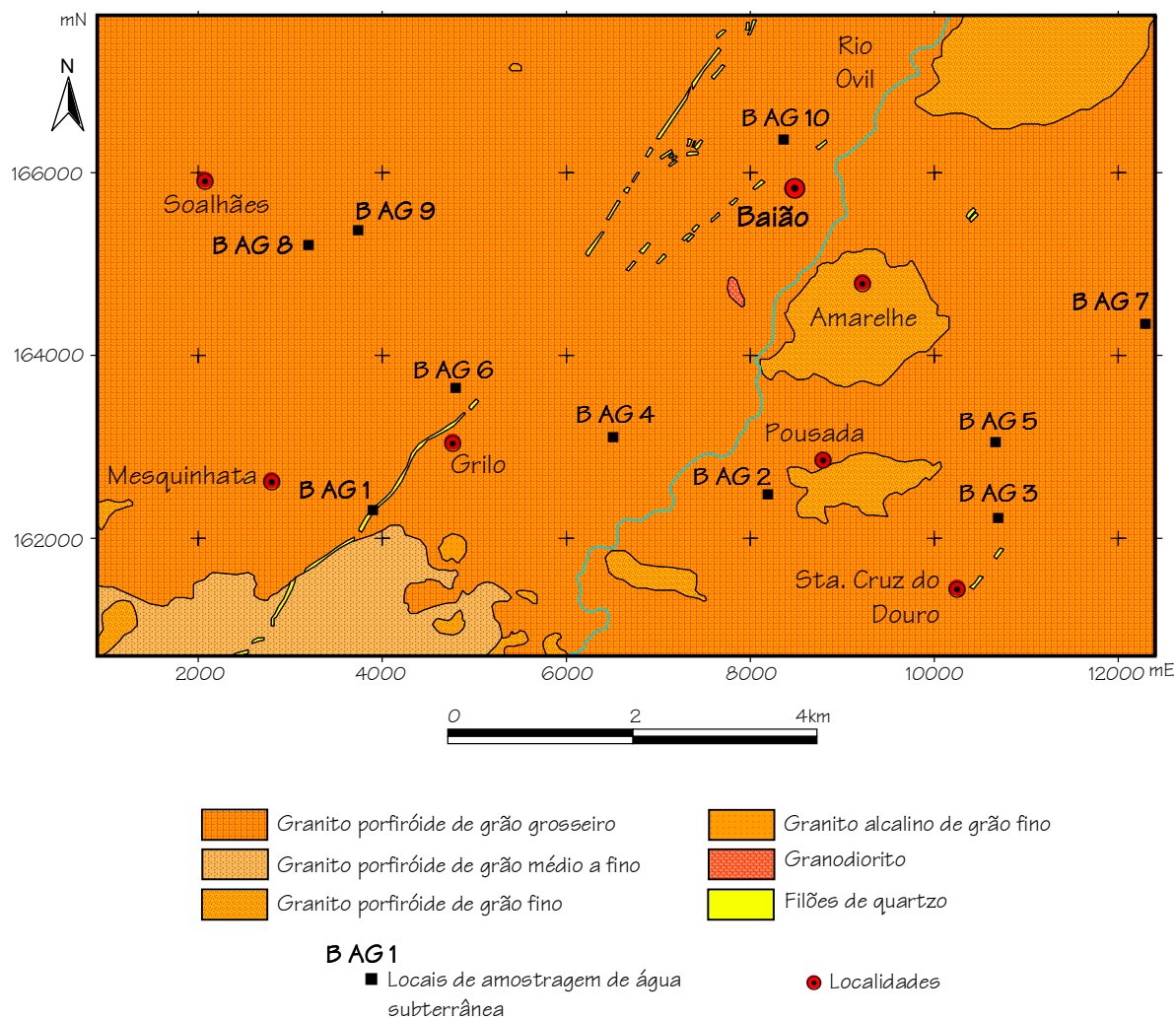


Figura A2.8 – Esboço geológico com localização da amostragem de águas subterrâneas em Baião.

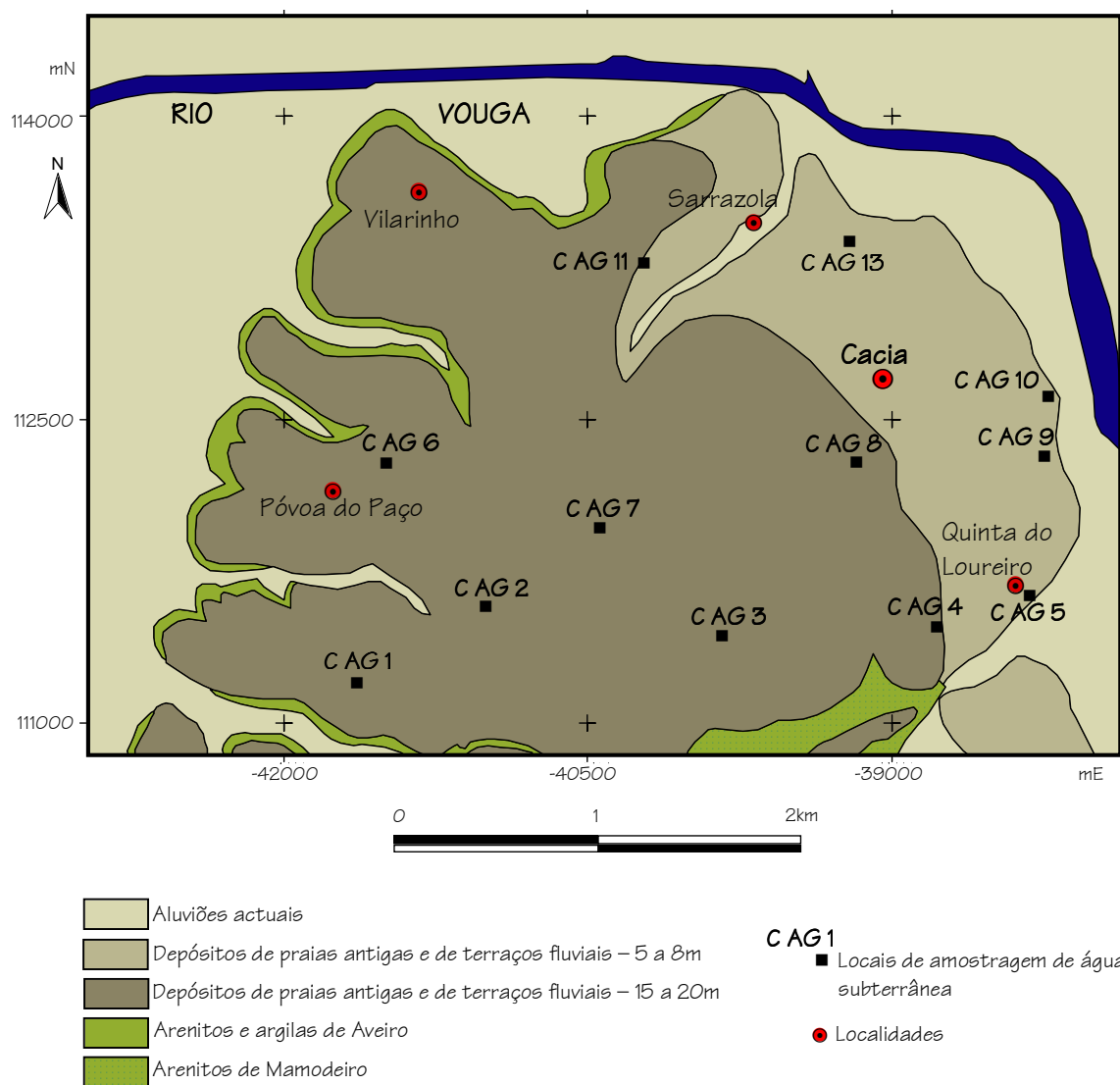


Figura A2.9 – Esboço geológico com localização da amostragem de águas subterrâneas em Cacia.

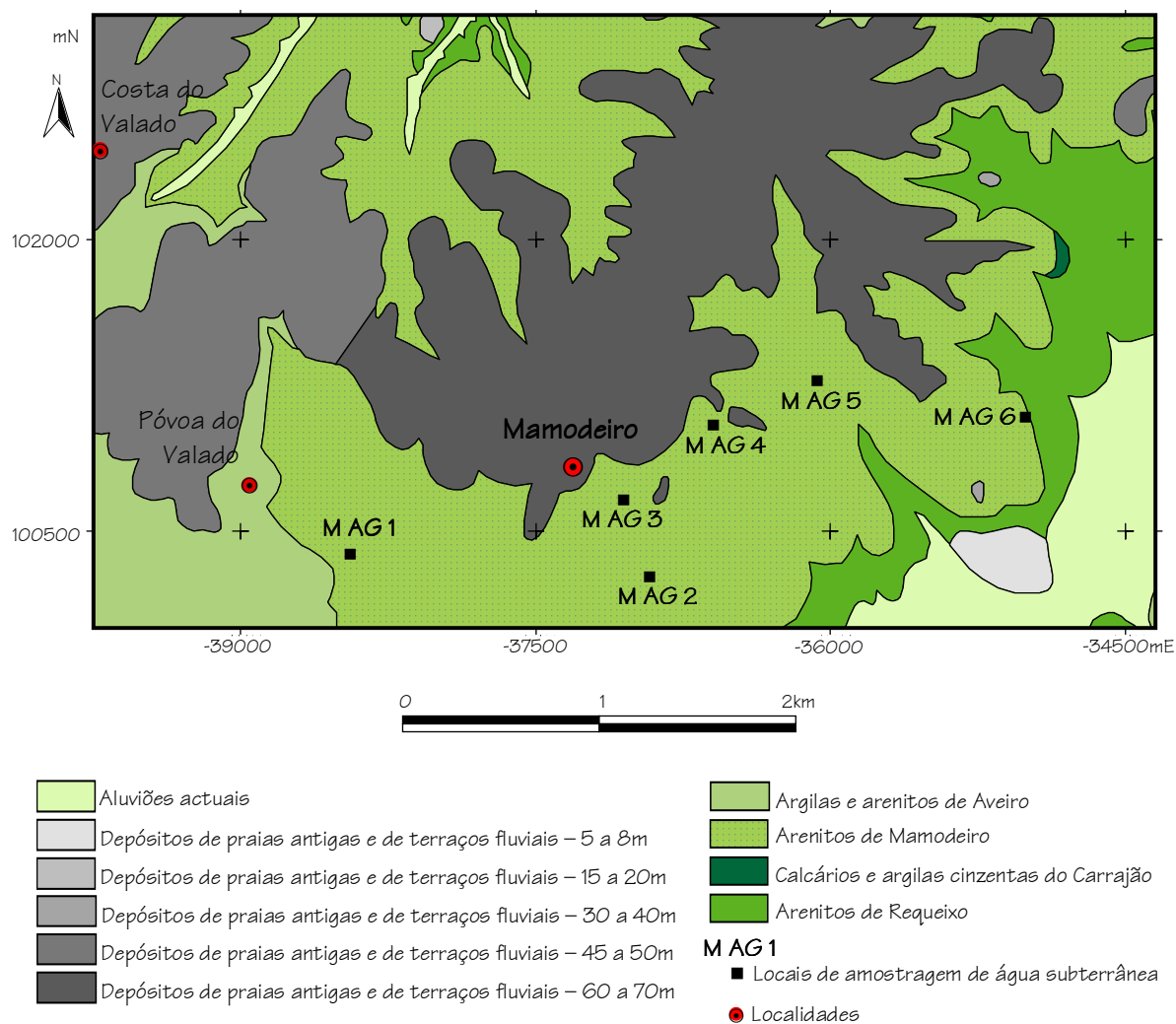


Figura A2.10 – Esboço geológico com localização da amostragem de águas subterrâneas em Mamodeiro.



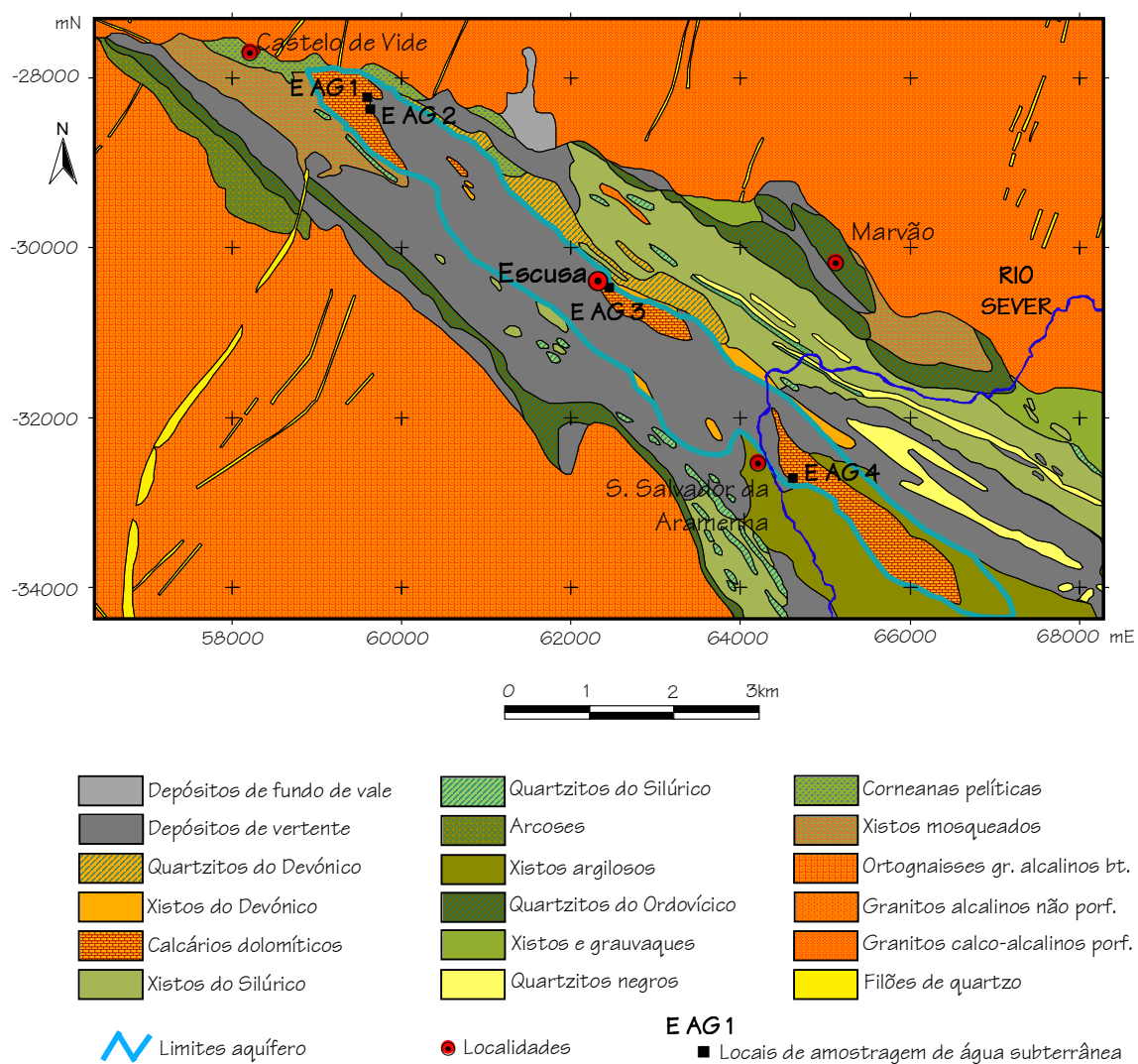


Figura A2.11 – Esboço geológico com localização da amostragem de água subterrânea em Escusa.

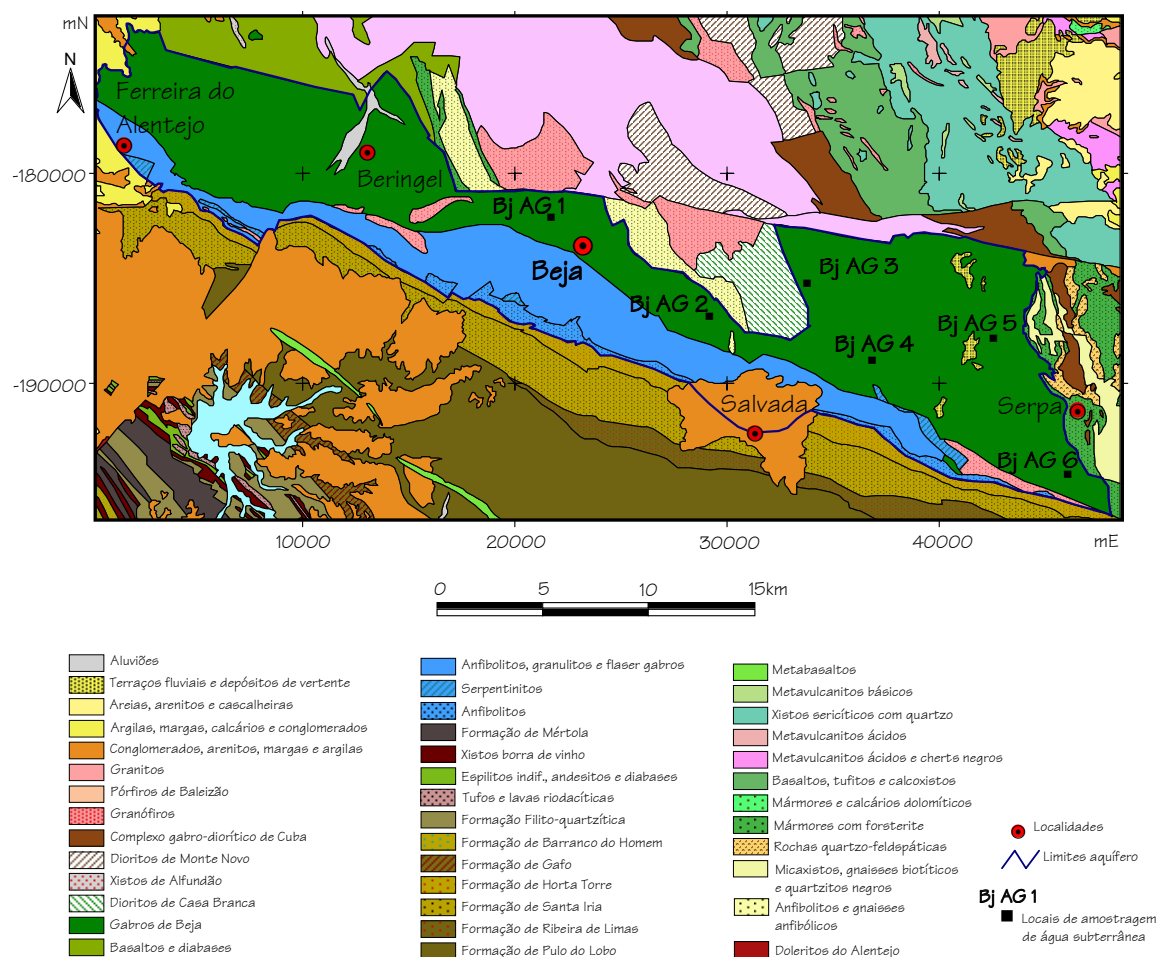


Figura A2.12 – Esboço geológico com localização da amostragem de água subterrânea em Beja.

ANEXO III

Amostra	Ag (mg.kg <sup>-1</sup> )	Al (%)	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	B (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ca (%)	Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )
VF 1	0,10	0,58	591	86,1	1,0	56	0,2	0,01	0,10	5,7	10,2	31,7
VF 2	0,05	2,44	36	0,3	0,5	65	0,3	0,08	0,20	16,4	44,2	44,3
VF 3	0,05	1,53	23	3,6	0,5	139	0,2	0,14	0,05	5,9	41,1	16,1
VF3 Dupla Lab	0,05	1,54	23	3,5	0,5	140	0,2	0,14	0,05	6,2	43,3	15,4
VF 4	0,05	1,30	22	1,9	0,5	41	0,2	0,02	0,05	10,8	21,4	17,4
VF 5	0,05	1,99	13	0,5	1,0	35	0,1	0,20	0,20	14,6	45,7	22,8
VF 5 Dupla Campo	0,05	2,01	13	1,0	0,5	38	0,1	0,18	0,20	12,4	45,2	23,3
VF 6	0,05	0,23	103	4,7	0,5	69	0,3	0,01	0,05	0,4	7,9	11,0
VF 7	0,05	0,65	770	2,6	0,5	19	0,1	0,01	0,30	3,0	15,5	26,8
VF 8	0,05	2,42	42	3,0	0,5	73	0,2	0,23	0,05	18,7	46,5	43,1
VF 9	0,05	0,21	402	4,2	0,5	15	0,1	0,01	0,05	0,5	10,3	8,3
VF 10	7,70	0,98	9419	33,5	1,0	70	0,9	0,09	0,80	1,5	33,2	30,4
VF 10 Dupla Lab	7,80	1,02	9434	32,5	0,5	70	1,0	0,09	0,80	1,8	36,2	29,2
VF 11	0,05	1,98	803	1,8	3,0	151	0,7	0,16	0,05	7,8	45,4	18,4
VF 12	0,05	1,16	33	2,4	1,0	46	0,3	0,06	0,05	11,1	21,9	25,3
VF 13	0,05	1,34	346	1,9	0,5	33	0,4	0,04	0,05	5,9	24,6	42,0
VF 14	0,05	2,24	88	31,8	0,5	44	0,3	0,11	2,00	15,9	37,0	54,5
VF 14 Dupla Campo	0,05	2,26	82	32,9	0,5	42	0,3	0,09	2,10	13,2	35,6	53,6

Amostra	Fe (%)	Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	K (%)	La (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mg (%)	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Na (%)	Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	P (%)	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )
VF 1	2,33	1,0	0,010	0,27	56	0,07	234	0,5	0,004	7,5	0,032	32,8
VF 2	3,79	10,0	0,010	0,42	30	1,41	1239	0,4	0,008	34,0	0,027	48,1
VF 3	2,28	5,0	0,005	1,00	19	0,75	386	0,9	0,021	17,8	0,068	11,8
VF3 Dupla Lab	2,27	6,0	0,010	1,04	20	0,75	392	0,8	0,023	19,0	0,067	11,9
VF 4	2,45	4,0	0,005	0,28	51	0,47	503	0,7	0,005	25,0	0,017	6,2
VF 5	3,23	8,0	0,010	0,25	26	1,54	548	0,5	0,010	29,7	0,077	6,9
VF 5 Dupla Campo	3,21	8,0	0,010	0,25	26	1,52	549	0,4	0,011	27,9	0,079	9,8
VF 6	0,57	0,5	0,005	0,11	26	0,01	49	0,7	0,002	3,5	0,018	76,7
VF 7	1,39	2,0	0,010	0,36	27	0,30	234	0,8	0,003	7,2	0,02	25,0
VF 8	3,93	9,0	0,005	0,78	34	1,19	473	1,2	0,013	46,3	0,06	4,8
VF 9	0,51	1,0	0,005	0,10	20	0,02	155	0,7	0,002	4,6	0,015	6,2
VF 10	2,07	3,0	0,005	0,52	27	0,43	493	0,7	0,009	16,3	0,057	29,0
VF 10 Dupla Lab	2,07	3,0	0,010	0,52	27	0,44	484	0,7	0,008	15,7	0,055	28,3
VF 11	2,72	6,0	0,005	1,21	39	1,01	362	0,5	0,015	23,8	0,078	25,0
VF 12	2,61	4,0	0,010	0,15	38	0,37	556	0,9	0,004	27,1	0,031	8,9
VF 13	3,01	4,0	0,005	0,35	30	0,50	417	1,0	0,004	25,6	0,015	4,7
VF 14	4,52	8,0	0,010	0,23	36	1,49	1306	0,8	0,006	27,7	0,048	35,4
VF 14 Dupla Campo	4,57	7,0	0,010	0,21	37	1,50	1311	0,8	0,006	26,2	0,040	33,1

Amostra	S (%)	Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ti (%)	Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	U (mg.kg <sup>-1</sup> )	V (mg.kg <sup>-1</sup> )	W (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )
VF 1	0,03	6,2	0,9	0,25	3	17,4	0,016	0,30	4,2	6	0,05	27
VF 2	0,03	0,3	3,1	0,25	8	11,1	0,102	0,40	1,7	47	0,05	152
VF 3	0,03	0,5	2,6	0,25	12	8,7	0,186	0,40	1,1	34	0,05	35
VF3 Dupla Lab	0,03	0,5	2,5	0,25	12	8,5	0,196	0,40	1,0	35	0,10	35
VF 4	0,03	0,9	1,1	0,25	2	13,3	0,051	0,30	1,6	13	0,05	53
VF 5	0,03	0,2	3,0	0,25	8	8,1	0,116	0,10	1,2	38	0,10	90
VF 5 Dupla Campo	0,03	0,3	3,0	0,25	8	8,3	0,115	0,10	1,2	39	0,10	89
VF 6	0,03	1,4	0,5	0,25	6	14,2	0,007	0,05	1,8	2	0,30	10
VF 7	0,03	2,5	1,1	0,25	4	10,9	0,038	0,40	1,7	10	4,60	39
VF 8	0,03	0,3	3,5	0,25	15	11,0	0,141	0,60	1,9	43	0,10	78
VF 9	0,03	1,3	0,3	0,25	1	10,4	0,010	0,10	1,1	2	1,20	4
VF 10	0,03	13,1	1,5	0,80	16	8,6	0,075	0,40	1,0	17	0,40	59
VF 10 Dupla Lab	0,03	12,7	1,5	0,80	16	8,3	0,075	0,40	1,0	17	0,50	58
VF 11	0,03	0,6	3,1	0,25	12	12,8	0,166	0,50	1,8	37	0,20	42
VF 12	0,03	1,0	1,1	0,25	6	11,8	0,012	0,10	1,9	11	0,05	59
VF 13	0,03	0,8	1,0	0,25	5	14,1	0,042	0,30	1,8	16	0,10	48
VF 14	0,03	1,2	3,2	0,25	7	10,6	0,051	0,30	1,3	37	0,05	87
VF 14 Dupla Campo	0,03	1,3	3,7	0,25	6	10,0	0,047	0,30	1,7	38	0,10	85

Amostra	Ag (mg.kg <sup>-1</sup> )	Al (%)	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Au (μg.kg <sup>-1</sup> )	B (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ca (%)	Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )
B 1	0,05	1,03	7,10	1,50	4,0	26	2,0	0,270	0,10	4,0	13	13,5
B 2	0,05	1,08	4,90	0,25	2,0	28	1,3	0,170	0,10	3,4	10	9,3
B 2 Dupla Lab	0,05	1,11	4,80	0,25	2,0	27	1,2	0,180	0,05	3,5	11	10,2
B 3	0,05	1,19	2,20	0,50	3,0	41	0,9	0,340	0,05	4,8	12	13,3
B 4	0,05	1,30	11,20	0,25	4,0	66	0,8	0,270	0,10	5,8	20	10,1
B 5	0,05	0,85	35,50	1,10	1,0	23	2,2	0,140	0,10	2,4	8	5,9
B 6	0,05	1,16	9,20	0,25	1,0	32	3,0	0,190	0,05	3,2	9	8,6
B 7	0,05	1,37	13,80	0,25	1,0	27	1,6	0,200	0,05	4,3	15	9,4
B 8	0,05	1,41	14,30	1,10	4,0	36	1,1	0,190	0,05	4,3	14	10,7
B 8 Dupla Campo	0,05	1,48	12,90	1,30	3,4	40	1,2	0,190	0,05	4,2	16	11,0
B 9	0,05	1,64	11,50	0,25	7,0	44	0,8	0,170	0,05	6,0	17	8,9
B 10	0,05	1,16	5,60	0,25	1,0	19	0,7	0,160	0,05	3,3	11	7,1
B 11	0,05	0,99	14,60	0,25	0,5	19	1,5	0,150	0,05	2,2	9	7,0
B 12	0,05	1,27	5,80	0,25	0,5	34	1,7	0,210	0,05	3,8	16	5,2
B 13	0,05	1,08	8,80	0,25	4,0	37	1,2	0,310	0,05	4,4	13	9,3
B 13 Dupla Lab	0,05	1,04	10,30	0,60	1,0	36	1,1	0,320	0,05	4,0	13	9,1
B 14	0,05	1,83	7,80	0,80	0,5	16	0,9	0,100	0,05	7,8	24	14,3
B 15	0,05	1,66	7,40	3,20	0,5	62	1,6	0,180	0,05	5,3	20	15,1
B 15 Dupla Campo	0,05	1,62	7,30	2,50	1,0	62	1,6	0,180	0,05	5,5	19	14,7
B 16	0,05	1,02	4,50	0,25	0,5	36	1,6	0,320	0,10	3,8	11	8,5
B 17	0,05	1,26	27,10	0,60	5,0	37	1,9	0,200	0,05	3,0	12	7,2
B 18	0,05	1,09	16,10	1,00	1,0	34	1,5	0,170	0,05	3,0	12	6,2
B 19	0,05	1,24	4,10	0,25	0,5	15	1,0	0,150	0,05	3,0	8	5,4
B 20	0,05	0,80	26,70	0,25	1,0	17	2,8	0,220	0,05	2,4	10	8,9
B 21	0,05	0,54	1,70	0,25	0,5	10	0,1	0,005	0,05	0,3	4	3,5
B Qz 22	0,05	0,23	1,40	0,25	1,0	5	0,3	0,010	0,05	0,9	7	11,0
B Qz 23	0,05	0,22	2,90	0,70	0,5	4	3,3	0,005	0,05	1,7	27	29,2
B Qz 24	0,05	0,40	1,50	0,50	1,0	16	0,6	0,010	0,05	1,0	7	11,5
B Qz 25	0,05	0,13	1,00	0,25	1,0	5	0,1	0,005	0,05	0,5	11	7,2
B Qz 26	0,05	0,05	0,25	0,25	0,5	1	0,3	0,020	0,05	0,2	4	4,8
B Qz 27	0,05	0,14	2,00	2,40	2,0	4	0,6	0,005	0,05	0,6	10	16,9

Amostra	Fe (%)	Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	K (%)	La (mg.kg-1)	Mg (%)	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Na (%)	Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	P (%)	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )
B 1	1,69	6,0	0,005	0,59	26	0,360	258	1,0	0,020	6,7	0,133	7,0
B 2	1,30	5,0	0,005	0,51	21	0,280	220	0,8	0,016	5,9	0,129	8,0
B 2 Dupla Lab	1,28	5,0	0,005	0,50	22	0,290	225	0,8	0,017	6,7	0,128	7,9
B 3	1,74	6,0	0,005	0,77	27	0,430	266	0,4	0,022	6,3	0,139	5,5
B 4	2,02	8,0	0,005	0,90	38	0,530	375	1,0	0,026	10,5	0,125	6,3
B 5	0,90	3,0	0,005	0,32	15	0,140	393	0,9	0,016	5,5	0,112	5,9
B 6	1,51	7,0	0,010	0,65	20	0,300	249	0,7	0,016	5,1	0,127	5,0
B 7	1,62	7,0	0,005	0,43	27	0,340	314	0,8	0,018	7,5	0,144	8,1
B 8	1,64	7,0	0,005	0,71	22	0,390	240	0,9	0,028	7,6	0,111	5,2
B 8 Dupla Campo	1,59	7,0	0,005	0,70	21	0,410	245	0,8	0,022	8,0	0,105	5,1
B 9	2,15	8,0	0,005	0,71	30	0,510	261	0,9	0,020	8,9	0,117	11,3
B 10	1,68	7,0	0,005	0,56	26	0,300	232	0,9	0,018	5,9	0,097	6,3
B 11	1,12	5,0	0,005	0,45	17	0,230	181	0,9	0,013	5,0	0,104	6,8
B 12	1,64	7,0	0,005	0,73	24	0,350	242	1,1	0,018	8,5	0,110	6,6
B 13	1,70	7,0	0,005	0,69	24	0,380	255	0,4	0,019	6,7	0,112	6,1
B 13 Dupla Lab	1,68	6,0	0,005	0,68	23	0,380	267	0,5	0,020	6,6	0,110	5,8
B 14	2,51	8,0	0,005	0,10	52	0,670	381	0,7	0,013	12,5	0,119	5,0
B 15	1,84	7,0	0,010	0,79	27	0,490	331	0,6	0,017	9,4	0,118	7,7
B 15 Dupla Campo	1,85	7,0	0,005	0,79	28	0,490	329	0,6	0,017	8,9	0,12	7,7
B 16	1,59	6,0	0,005	0,68	24	0,380	249	0,7	0,021	5,9	0,117	5,8
B 17	1,62	6,0	0,005	0,69	23	0,330	299	1,0	0,022	5,6	0,118	5,8
B 18	1,45	6,0	0,005	0,62	22	0,290	261	0,9	0,020	5,8	0,105	5,4
B 19	1,56	6,0	0,005	0,54	22	0,250	202	0,4	0,015	4,7	0,106	6,3
B 20	1,38	4,0	0,005	0,53	22	0,220	318	0,9	0,025	5,2	0,096	5,5
B 21	0,16	1,0	0,005	0,11	11	0,090	46	0,4	0,004	2,3	0,003	1,9
B Qz 22	0,21	1,0	0,010	0,06	5	0,020	123	0,9	0,002	4,2	0,012	2,0
B Qz 23	0,65	0,5	0,005	0,05	4	0,020	618	2,3	0,001	11,5	0,012	1,0
B Qz 24	0,41	2,0	0,005	0,06	11	0,060	141	0,6	0,001	4,0	0,011	3,4
B Qz 25	0,12	0,5	0,005	0,04	3	0,005	88	1,3	0,001	6,4	0,002	1,3
B Qz 26	0,07	0,5	0,005	0,02	1	0,005	76	0,4	0,001	2,2	0,002	0,7
B Qz 27	0,17	0,5	0,005	0,04	4	0,005	149	1,2	0,001	5,9	0,003	1,8

Amostra	S (%)	Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ti (%)	Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	U (mg.kg <sup>-1</sup> )	V (mg.kg <sup>-1</sup> )	W (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )
B 1	0,060	0,10	2,50	0,25	5	20,8	0,130	0,80	8,7	16,0	0,60	61
B 2	0,025	0,10	1,90	0,25	7	15,6	0,111	0,80	8,7	12,0	0,50	58
B 2 Dupla Lab	0,025	0,05	1,70	0,25	7	16,0	0,110	0,70	8,9	12,0	0,50	54
B 3	0,025	0,05	2,50	0,25	4	18,3	0,172	1,00	4,5	19,0	0,80	77
B 4	0,025	0,10	3,40	0,25	6	23,0	0,191	1,00	5,7	27,0	0,90	74
B 5	0,025	0,10	0,90	0,25	7	10,4	0,046	0,60	10,6	5,0	0,20	36
B 6	0,025	0,10	3,00	0,25	5	12,6	0,119	1,10	14,1	15,0	0,70	71
B 7	0,025	0,10	2,10	0,25	8	18,2	0,104	0,60	6,5	16,0	0,40	65
B 8	0,025	0,10	2,50	0,25	4	16,1	0,147	0,80	13,2	18,0	0,50	61
B 8 Dupla Campo	0,025	0,10	2,10	0,25	4	16,3	0,150	0,60	13,8	19,0	0,50	66
B 9	0,025	0,10	3,40	0,25	9	23,5	0,157	0,70	5,7	27,0	0,10	72
B 10	0,025	0,05	1,80	0,25	4	21,8	0,114	0,70	4,2	12,0	0,40	67
B 11	0,025	0,10	1,60	0,25	4	12,8	0,083	0,70	11,6	9,0	0,40	46
B 12	0,025	0,10	2,10	0,25	5	19,2	0,145	1,00	5,8	17,0	0,50	66
B 13	0,025	0,10	2,60	0,25	3	18,3	0,156	1,00	6,2	17,0	0,60	69
B 13 Dupla Lab	0,025	0,10	2,70	0,25	3	17,7	0,152	1,00	5,9	17,0	0,60	66
B 14	0,025	0,10	1,40	0,25	8	35,0	0,006	0,10	6,8	27,0	0,10	49
B 15	0,025	0,10	2,80	0,25	7	20,3	0,159	1,10	6,3	22,0	0,30	65
B 15 Dupla Campo	0,025	0,10	2,90	0,25	7	19,5	0,160	1,00	6,2	24,0	0,30	63
B 16	0,025	0,10	2,30	0,25	4	18,1	0,148	0,90	4,9	16,0	0,40	70
B 17	0,025	0,10	2,00	0,25	4	15,9	0,132	1,10	10,3	15,0	0,40	56
B 18	0,025	0,10	1,80	0,25	4	16,0	0,120	0,90	9,7	14,0	0,40	52
B 19	0,025	0,05	1,80	0,25	4	19,1	0,111	0,70	3,4	9,0	0,30	59
B 20	0,025	0,05	1,20	0,25	4	18,6	0,103	0,80	5,6	8,0	0,50	60
B 21	0,025	0,05	0,20	0,60	2	2,6	0,001	0,10	1,7	0,5	0,05	3
B Qz 22	0,025	0,05	0,20	0,25	2	8,0	0,001	0,10	4,8	1,0	0,10	3
B Qz 23	0,025	0,20	0,20	0,25	2	2,2	0,001	0,10	2,9	1,0	0,10	2
B Qz 24	0,025	0,10	0,20	0,25	7	5,2	0,001	0,10	5,0	3,0	0,05	9
B Qz 25	0,025	0,05	0,10	0,25	1	1,1	0,001	0,10	0,8	0,5	0,05	1
B Qz 26	0,025	0,05	0,05	0,25	2	0,4	0,001	0,05	0,2	0,5	0,05	1
B Qz 27	0,025	0,10	0,10	0,25	1	1,4	0,001	0,10	0,9	0,5	0,10	1



Amostra	Prof. (m)	Ag (mg.kg <sup>-1</sup> )	Al (%)	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	B (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ca (%)	Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 1.1	0 - 0,25	0,05	1,10	11,0	3,30	1,0	25	0,3	0,170	0,10	3,2	11,4
C 1.1 Dupla Campo	0 - 0,25	0,05	1,00	12,1	3,70	1,0	26	0,2	0,190	0,10	3,9	12,4
C 1.2	0,25 - 0,50	0,05	1,10	9,9	1,20	1,0	25	0,3	0,150	0,10	2,8	10,3
C 1.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	0,05	1,30	10,1	1,70	0,5	23	0,3	0,160	0,11	3,1	11,2
C 1.3	0,50 - 0,75	0,05	0,99	2,8	2,10	0,5	19	0,2	0,030	0,10	1,3	7,0
C 1.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	0,05	0,95	3,1	1,90	0,5	17	0,2	0,020	0,10	1,6	9,0
C 1.4	0,75 - 1,00	0,05	0,99	2,5	1,60	0,5	16	0,2	0,020	0,05	2,1	6,1
C 1.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	0,05	0,97	2,0	2,00	0,5	19	0,1	0,020	0,05	2,3	6,6
C 1.5	1,00 - 1,25	0,05	0,77	2,5	1,10	0,5	17	0,1	0,020	0,05	1,2	5,1
C 1.5 Dupla Campo	1,00 - 1,25	0,05	0,81	1,9	1,00	1,0	16	0,1	0,030	0,05	0,9	4,5
C 1.5 Dupla Lab	1,00 - 1,25	0,05	0,77	2,8	1,00	0,5	17	0,1	0,020	0,05	1,2	5,2
C 2.1	0 - 0,25	0,05	0,75	6,2	2,40	0,5	20	0,2	0,060	0,10	1,9	7,6
C 2.2	0,25 - 0,50	0,05	0,84	3,6	1,20	0,5	23	0,2	0,050	0,10	1,5	7,1
C 2.3	0,50 - 0,75	0,05	1,34	4,6	0,80	0,5	26	0,2	0,020	0,05	1,9	8,9
C 2.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	0,05	1,30	4,7	1,20	0,5	25	0,2	0,020	0,05	1,9	9,1
C 2.4	0,75 - 1,00	0,05	0,93	2,7	2,60	0,5	20	0,2	0,010	0,05	1,6	5,8
C 2.5	1,00 - 1,25	0,05	0,65	1,4	0,90	0,5	16	0,1	0,005	0,05	1,0	4,2
C 2.6	1,25 - 1,50	0,05	0,60	1,0	0,25	0,5	15	0,1	0,005	0,05	0,7	3,4
C 2.7	1,50 - 1,75	0,05	0,50	0,8	1,30	0,5	13	0,1	0,005	0,05	0,6	2,8
C 2.8	1,75 - 2,00	0,05	0,44	0,9	0,70	1,0	11	0,1	0,005	0,05	0,4	2,5
C 2.8 Dupla Lab	1,75 - 2,00	0,05	0,43	0,9	0,60	1,0	12	0,1	0,005	0,05	0,6	2,3
C 3.1	0 - 0,25	0,20	0,98	8,6	1,30	2,0	24	0,3	0,110	0,10	1,4	7,5
C 3.2	0,25 - 0,50	0,10	0,97	7,5	3,10	3,0	21	0,2	0,110	0,10	1,4	7,4
C 3.3	0,50 - 0,75	0,05	1,32	6,3	1,00	1,0	18	0,2	0,060	0,100	1,7	8,6
C 3.4	0,75 - 1,00	0,05	1,22	4,0	1,00	2,0	19	0,1	0,010	0,05	2,1	7,3
C 3.5	1,00 - 1,25	0,05	0,78	2,4	0,25	0,5	16	0,1	0,010	0,05	1,3	4,5
C 3.5 Dupla Lab	1,00 - 1,25	0,05	0,75	2,2	0,25	1,0	16	0,1	0,005	0,05	1,2	4,1
C 4.1	0 - 0,25	0,05	0,96	3,3	0,50	3,0	14	0,1	0,230	0,05	1,0	5,5
C 4.2	0,25 - 0,50	0,05	0,95	2,1	1,20	1,0	14	0,1	0,020	0,05	1,2	5,0
C 4.3	0,50 - 0,75	0,05	0,76	1,2	0,80	1,0	13	0,1	0,005	0,05	0,8	4,2
C 4.4	0,75 - 1,0	0,05	0,70	0,9	1,10	0,5	12	0,1	0,005	0,05	0,6	3,4
C 5.1	0 - 0,25	0,05	0,68	5,5	1,60	1,0	23	0,2	0,100	0,10	1,5	6,2
C 5.2	0,25 - 0,50	0,05	0,95	3,6	1,90	1,0	11	0,1	0,030	0,10	1,2	5,8
C 5.3	0,50 - 0,75	0,05	1,01	4,1	0,25	1,0	13	0,2	0,010	0,05	1,7	6,3
C 5.4	0,75 - 1,00	0,05	0,97	3,7	1,20	1,0	15	0,1	0,010	0,05	1,5	6,0
C 6.1	0 - 0,25	0,10	1,28	7,3	2,80	3,0	27	0,3	0,120	0,10	3,0	11,0
C 6.2	0,25 - 0,50	0,10	1,97	8,8	1,40	3,0	23	0,3	0,050	0,05	3,4	14,8
C 6.2 Dupla Lab	0,25 - 0,50	0,10	1,94	8,3	1,20	4,0	25	0,3	0,050	0,05	3,1	14,2
C 6.3	0,50 - 0,75	0,10	1,36	4,9	10,00	2,0	23	0,2	0,040	0,05	1,9	9,8
C 7.1	0 - 0,25	0,10	1,10	9,4	6,40	3,0	26	0,4	0,200	0,10	2,6	10,1
C 7.2	0,25 - 0,50	0,10	1,41	7,3	3,90	1,0	26	0,3	0,090	0,10	4,0	11,4
C 8.1	0 - 0,25	0,10	1,23	11,1	2,60	3,0	31	0,3	0,120	0,20	3,3	10,5
C 8.1 Dupla Campo	0 - 0,25	0,10	1,26	11,1	2,90	2,0	30	0,3	0,110	0,20	3,0	10,0

Amostra	Prof. (m)	Ag (mg.kg <sup>-1</sup> )	Al (%)	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	B (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ca (%)	Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 8.2	0,25 - 0,50	0,05	1,30	4,8	1,50	3,0	25	0,2	0,050	0,10	2,3	8,5
C 8.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	0,10	1,29	5,4	1,90	3,0	26	0,2	0,060	0,10	2,5	9,0
C 8.3	0,50 - 0,75	0,05	1,07	3,8	0,25	1,0	20	0,2	0,020	0,05	2,0	7,3
C 8.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	0,05	0,96	3,8	0,25	2,0	22	0,1	0,020	0,05	1,7	6,5
C 8.4	0,75 - 1,00	0,05	0,81	2,5	0,90	1,0	19	0,1	0,010	0,05	1,5	5,3
C 8.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	0,05	0,80	1,9	0,25	1,0	18	0,1	0,010	0,05	1,2	4,8
C 9.1	0 - 0,50	0,10	1,20	9,1	3,90	3,0	37	0,3	0,100	0,10	4,2	9,7
C 9.2	0,50 - 0,75	0,05	1,38	6,1	1,80	1,0	28	0,2	0,070	0,10	4,2	9,9
C 9.3	0,75 - 1,00	0,05	1,17	4,0	1,90	1,0	25	0,2	0,040	0,05	2,7	9,1
C 10.1	0 - 0,25	0,05	0,73	4,3	3,70	0,5	26	0,3	0,080	0,20	1,3	6,5
C 10.1 Dupla Lab	0 - 0,25	0,10	0,76	4,4	3,30	1,0	26	0,3	0,090	0,20	1,3	5,8
C 10.2	0,25 - 0,50	0,05	0,38	0,8	1,30	1,0	18	0,1	0,020	0,05	0,4	1,7
C 10.3	0,50 - 0,75	0,05	0,63	4,2	1,80	1,0	18	0,2	0,020	0,05	0,3	2,9
C 11.1	0 - 0,25	0,05	1,25	9,1	27,60	7,0	49	0,3	0,230	0,30	2,8	12,9
C 11.1 Dupla Campo	0 - 0,25	0,10	1,28	9,8	28,70	6,0	51	0,3	0,310	0,30	2,9	13,3
C 11.2	0,25 - 0,50	0,10	1,49	7,3	58,70	5,0	37	0,3	0,240	0,20	2,6	13,5
C 11.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	0,10	1,47	7,5	50,30	6,0	38	0,3	0,250	0,20	2,2	13,6
C 11.3	0,50 - 0,75	0,10	1,99	6,9	71,80	6,0	30	0,2	0,120	0,10	2,3	13,7
C 11.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	0,10	1,98	8,0	75,00	5,0	28	0,2	0,130	0,05	2,2	12,2
C 11.4	0,75 - 1,00	0,05	1,82	2,6	39,9	5,0	29	0,1	0,020	0,05	1,7	11,4
C 11.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	0,10	1,83	6,8	37,40	5,0	28	0,3	0,080	0,05	2,6	12,3
C 11.5 D	1,00 - 1,25	0,10	1,50	5,0	16,90	4,0	21	0,2	0,070	0,10	1,8	8,8
C 11.6 D	1,25 - 1,50	0,05	1,56	3,0	10,10	2,0	21	0,1	0,020	0,05	1,5	7,6
C 12.1	0 - 0,25	0,05	1,16	13,8	4,10	3,0	40	0,4	0,050	0,20	3,4	11,7
C 12.2	0,25 - 0,50	0,10	1,29	7,9	1,10	3,0	43	0,3	0,020	0,50	2,8	11,3
C 12.3	0,50 - 0,75	0,10	1,22	5,2	3,30	1,0	31	0,2	0,030	0,10	1,5	9,3
C 12.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	0,10	1,21	5,3	3,00	2,0	30	0,2	0,030	0,10	1,5	9,1
C 12.4	0,75 - 1,00	0,05	1,19	5,8	1,90	3,0	24	0,2	0,020	0,05	2,5	9,2
C 13.1	0 - 0,25	0,05	0,90	5,1	1,60	1,0	21	0,2	0,060	0,10	1,9	6,2
C 13.2	0,25 - 0,50	0,05	0,92	2,1	0,25	0,5	15	0,1	0,020	0,05	1,4	5,6
C 13.3	0,50 - 0,75	0,05	0,85	1,5	0,60	0,5	19	0,1	0,020	0,05	0,8	5,3
C 14.1	0 - 0,25	0,10	1,13	8,1	3,70	1,0	37	0,3	0,080	0,20	3,5	9,5
C 14.2	0,25 - 0,50	0,10	1,97	9,0	0,70	3,0	34	0,3	0,170	0,05	3,6	13,0
C 14.3	0,50 - 0,75	0,10	2,06	8,4	1,00	1,0	30	0,4	0,160	0,05	3,6	14,4
C 15.1	0 - 0,25	0,10	1,26	11,6	3,40	2,0	42	0,4	0,070	0,20	4,5	12,8
C 15.2	0,25 - 0,50	0,10	1,04	7,2	1,70	1,0	36	0,3	0,050	0,20	2,7	9,4
C 16.1	0 - 0,50	0,05	1,03	5,4	2,20	1,0	35	0,2	0,070	0,10	2,1	8,3
C 16.2	0,50 - 0,75	0,05	1,05	4,3	0,25	0,5	21	0,2	0,030	0,05	1,4	7,7
C 16.3	0,75 - 1,00	0,05	0,61	1,7	0,70	0,5	18	0,1	0,020	0,05	0,9	4,0
C 17.1	0 - 0,25	0,05	1,33	19,6	4,00	2,0	47	0,4	0,160	0,40	4,8	11,7
C 17.2	0,25 - 0,50	0,10	1,46	7,8	1,00	2,0	41	0,3	0,090	0,30	3,5	12,4
C 17.3	0,50 - 0,75	0,05	1,52	8,1	1,30	1,0	35	0,3	0,080	0,10	3,2	12,5

Amostra	Prof. (m)	Ag (mg.kg <sup>-1</sup> )	Al (%)	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	B (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ca (%)	Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 17.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	0,05	1,53	7,9	1,50	2,0	35	0,2	0,080	0,10	3,1	15,2
C 17.4	0,75 - 1,0	0,05	1,18	4,6	0,25	0,5	20	0,2	0,030	0,05	1,7	8,4
C 17.5	1,0 - 1,25	0,05	1,04	2,0	0,60	0,5	17	0,1	0,020	0,05	1,2	5,5
C 17.6	1,25 - 1,75	0,05	1,34	2,3	0,80	1,0	23	0,2	0,030	0,05	1,3	7,7
C 18.1	0 - 0,25	0,05	0,90	9,1	3,80	2,0	26	0,3	0,060	0,10	2,2	7,4
C 18.2	0,25 - 0,50	0,05	0,99	8,1	1,90	0,5	28	0,2	0,070	0,10	2,2	8,2
C 18.3	0,50 - 0,75	0,10	1,02	5,8	3,20	1,0	29	0,2	0,050	0,10	2,3	8,7
C 18.4	0,75 - 1,0	0,10	1,08	6,7	2,70	1,0	35	0,3	0,100	0,10	2,5	10,2
C 18.4 Dupla Lab	0,75 - 1,0	0,10	1,08	5,9	2,20	1,0	33	0,3	0,090	0,10	2,2	9,2
C 18.5	1,0 - 1,25	0,10	0,98	5,0	2,60	1,0	30	0,2	0,080	0,10	1,8	8,9
C 18.6	1,25 - 1,75	0,05	0,85	2,5	2,00	0,5	22	0,2	0,020	0,05	1,7	7,5
C 19.1	0 - 0,25	0,05	1,00	6,8	3,00	3,0	43	0,3	0,230	0,30	2,8	8,9
C 19.1 Dupla Lab	0 - 0,25	0,05	1,05	7,5	4,00	2,0	46	0,3	0,250	0,30	3,2	10,3
C 19.2	0,25 - 0,50	0,05	1,06	8,1	4,40	2,0	40	0,3	0,160	0,30	2,9	8,6
C 19.3	0,50 - 0,75	0,10	1,11	4,2	1,00	1,0	30	0,3	0,050	0,10	2,0	7,8
C 19.4	0,75 - 1,50	0,05	1,21	4,9	1,40	1,0	29	0,3	0,040	0,05	1,9	8,7
C 19.5	1,50 - 2,00	0,05	0,88	2,1	1,40	1,0	22	0,2	0,020	0,05	1,4	6,8

Amostra	Prof. (m)	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fe (%)	Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	K (%)	La (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mg (%)	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Na (%)	Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 1.1	0 - 0,25	23,1	1,09	4	0,05	0,18	10	0,14	148	0,90	0,010	6,9
C 1.1 Dupla Campo	0 - 0,25	24,6	1,12	3	0,05	0,20	10	0,12	150	1,0	0,010	7,3
C 1.2	0,25 - 0,50	19,0	1,08	4	0,04	0,14	10	0,13	132	0,80	0,008	7,0
C 1.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	19,8	1,06	4	0,05	0,12	9	0,15	133	0,7	0,008	7,1
C 1.3	0,50 - 0,75	3,8	0,57	4	0,03	0,08	9	0,06	32	0,30	0,006	4,4
C 1.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	3,1	0,55	3	0,03	0,08	10	0,05	34	0,30	0,006	4,2
C 1.4	0,75 - 1,00	1,4	0,43	3	0,02	0,07	8	0,05	39	0,20	0,006	4,5
C 1.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	1,2	0,41	2	0,02	0,06	8	0,05	37	0,10	0,007	4,1
C 1.5	1,00 - 1,25	1,0	0,39	2	0,02	0,06	6	0,05	25	0,10	0,005	3,1
C 1.5 Dupla Campo	1,00 - 1,25	0,8	0,40	3	0,02	0,06	7	0,05	25	0,10	0,005	2,9
C 1.5 Dupla Lab	1,00 - 1,25	0,9	0,41	2	0,01	0,06	7	0,05	25	0,10	0,005	3,1
C 2.1	0 - 0,25	12,9	0,72	3	0,04	0,06	7	0,06	110	0,50	0,003	4,3
C 2.2	0,25 - 0,50	4,8	0,83	3	0,04	0,05	8	0,05	64	0,40	0,004	4,2
C 2.3	0,50 - 0,75	2,3	0,87	4	0,02	0,06	8	0,07	43	0,40	0,003	7,1
C 2.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	2,3	0,85	4	0,02	0,06	7	0,07	42	0,30	0,003	6,8
C 2.4	0,75 - 1,00	1,6	0,40	2	0,01	0,04	5	0,04	24	0,20	0,003	4,9
C 2.5	1,00 - 1,25	1,0	0,19	1	0,01	0,03	3	0,02	12	0,10	0,002	2,4
C 2.6	1,25 - 1,50	0,8	0,16	1	0,01	0,03	3	0,02	11	0,05	0,002	2,0
C 2.7	1,50 - 1,75	0,7	0,13	1	0,01	0,03	3	0,02	9	0,05	0,002	1,8
C 2.8	1,75 - 2,00	0,7	0,11	1	0,01	0,03	3	0,02	8	0,05	0,001	1,4
C 2.8 Dupla Lab	1,75 - 2,00	0,5	0,11	1	0,01	0,03	3	0,02	8	0,05	0,001	1,2
C 3.1	0 - 0,25	9,7	0,59	2	0,03	0,05	7	0,05	45	0,30	0,004	5,6
C 3.2	0,25 - 0,50	7,4	0,63	2	0,04	0,05	6	0,05	42	0,30	0,004	4,9

Amostra	Prof. (m)	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fe (%)	Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	K (%)	La (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mg (%)	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Na (%)	Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 3.3	0,50 - 0,75	4,1	0,67	2	0,04	0,05	7	0,05	31	0,30	0,004	6,1
C 3.4	0,75 - 1,00	1,1	0,44	2	0,02	0,04	5	0,04	17	0,20	0,003	5,8
C 3.5	1,00 - 1,25	0,7	0,19	1	0,01	0,02	4	0,02	7	0,10	0,002	4,3
C 3.5 Dupla Lab	1,00 - 1,25	0,8	0,18	1	0,02	0,02	4	0,01	7	0,10	0,002	3,9
C 4.1	0 - 0,25	4,8	0,52	3	0,05	0,06	7	0,04	27	0,10	0,005	4,7
C 4.2	0,25 - 0,50	1,4	0,38	2	0,03	0,06	7	0,05	22	0,10	0,003	3,4
C 4.3	0,50 - 0,75	1,1	0,27	2	0,01	0,07	6	0,04	18	0,05	0,003	2,6
C 4.4	0,75 - 1,0	0,9	0,18	2	0,01	0,06	5	0,02	13	0,05	0,003	2,0
C 5.1	0 - 0,25	11,7	0,63	2	0,04	0,05	6	0,05	87	0,60	0,004	3,4
C 5.2	0,25 - 0,50	2,3	0,59	2	0,02	0,03	5	0,04	24	0,30	0,003	5,1
C 5.3	0,50 - 0,75	1,8	0,55	2	0,01	0,04	6	0,06	30	0,20	0,003	5,0
C 5.4	0,75 - 1,00	1,3	0,46	2	0,01	0,04	5	0,05	27	0,10	0,003	4,7
C 6.1	0 - 0,25	17,7	1,03	3	0,05	0,10	11	0,11	140	0,40	0,007	8,5
C 6.2	0,25 - 0,50	3,4	1,13	4	0,04	0,10	11	0,12	128	0,40	0,006	11,8
C 6.2 Dupla Lab	0,25 - 0,50	3,1	1,15	3	0,04	0,10	11	0,11	124	0,40	0,006	11,1
C 6.3	0,50 - 0,75	3,7	0,75	3	0,04	0,08	9	0,07	60	0,30	0,006	7,6
C 7.1	0 - 0,25	17,7	0,96	3	0,07	0,09	10	0,11	168	0,40	0,006	7,3
C 7.2	0,25 - 0,50	8,4	0,96	4	0,04	0,09	13	0,11	148	0,30	0,007	8,1
C 8.1	0 - 0,25	61,1	1,10	4	0,08	0,10	11	0,10	222	0,60	0,007	7,0
C 8.1 Dupla Campo	0 - 0,25	59,1	1,09	4	0,09	0,09	10	0,10	221	0,60	0,006	8,9
C 8.2	0,25 - 0,50	14,2	0,88	3	0,04	0,07	9	0,08	106	0,40	0,004	8,6
C 8.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	15,3	0,90	3	0,05	0,08	10	0,08	108	0,40	0,005	7,9
C 8.3	0,50 - 0,75	2,2	0,64	2	0,02	0,07	11	0,07	53	0,20	0,004	6,3
C 8.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	1,8	0,63	2	0,02	0,07	12	0,07	54	0,10	0,004	5,4
C 8.4	0,75 - 1,00	1,2	0,38	2	0,01	0,06	11	0,06	37	0,10	0,003	4,4
C 8.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	1,2	0,34	2	0,02	0,06	11	0,05	37	0,10	0,003	3,6
C 9.1	0 - 0,50	13,7	1,03	4	0,05	0,11	12	0,14	223	0,50	0,007	7,5
C 9.2	0,50 - 0,75	4,4	0,87	4	0,04	0,09	12	0,11	152	0,30	0,006	8,2
C 9.3	0,75 - 1,00	2,2	0,66	3	0,03	0,07	9	0,08	145	0,20	0,005	6,0
C 10.1	0 - 0,25	12,5	0,45	2	0,05	0,05	9	0,05	67	0,30	0,005	4,3
C 10.1 Dupla Lab	0 - 0,25	12,4	0,47	2	0,05	0,06	10	0,05	69	0,30	0,005	4,8
C 10.2	0,25 - 0,50	0,5	0,15	1	0,01	0,04	6	0,01	26	0,05	0,002	0,8
C 10.3	0,50 - 0,75	0,5	0,85	3	0,01	0,06	4	0,03	9	0,20	0,004	2,5
C 11.1	0 - 0,25	63,6	0,85	3	0,08	0,11	9	0,09	207	0,50	0,025	10,3
C 11.1 Dupla Campo	0 - 0,25	64,1	0,92	3	0,09	0,12	9	0,10	210	0,50	0,021	9,7
C 11.2	0,25 - 0,50	45,0	0,90	3	0,08	0,14	8	0,09	134	0,40	0,052	9,2
C 11.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	34,9	0,94	4	0,06	0,14	9	0,10	136	0,50	0,049	9,8
C 11.3	0,50 - 0,75	6,4	0,92	4	0,05	0,13	10	0,10	76	0,40	0,041	10,0
C 11.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	6,5	0,86	3	0,03	0,11	11	0,09	77	0,50	0,043	10,6
C 11.4	0,75 - 1,00	4,0	0,84	3	0,03	0,12	9	0,07	57	0,50	0,036	8,6
C 11.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	6,4	0,90	4	0,07	0,14	11	0,11	59	0,50	0,033	10,8
C 11.5 D	1,00 - 1,25	10,5	0,64	3	0,07	0,11	9	0,08	40	0,30	0,029	8,1
C 11.6 D	1,25 - 1,50	3,5	0,37	3	0,07	0,09	8	0,06	22	0,20	0,021	6,3

Amostra	Prof. (m)	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fe (%)	Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	K (%)	La (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mg (%)	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Na (%)	Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 12.1	0 - 0,25	27,1	1,20	4	0,10	0,10	13	0,13	235	0,90	0,008	8,5
C 12.2	0,25 - 0,50	11,1	1,34	5	0,05	0,11	15	0,12	198	0,90	0,007	8,6
C 12.3	0,50 - 0,75	3,9	1,13	5	0,04	0,08	12	0,08	108	0,70	0,006	7,5
C 12.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	4,4	1,12	4	0,04	0,08	12	0,08	108	0,60	0,006	7,2
C 12.4	0,75 - 1,00	2,7	0,89	3	0,02	0,09	11	0,10	56	0,30	0,005	9,4
C 13.1	0 - 0,25	10,8	0,53	3	0,05	0,07	8	0,06	106	0,30	0,004	4,8
C 13.2	0,25 - 0,50	1,7	0,35	2	0,03	0,06	8	0,05	36	0,10	0,003	4,0
C 13.3	0,50 - 0,75	0,8	0,26	2	0,02	0,07	7	0,04	21	0,05	0,004	2,2
C 14.1	0 - 0,25	17,4	0,99	3	0,08	0,09	11	0,10	196	0,50	0,006	8,7
C 14.2	0,25 - 0,50	6,8	1,34	4	0,07	0,10	13	0,12	78	0,40	0,006	14,5
C 14.3	0,50 - 0,75	3,7	1,29	4	0,08	0,10	12	0,12	62	0,40	0,006	13,3
C 15.1	0 - 0,25	25,5	1,30	4	0,09	0,13	16	0,15	328	0,90	0,007	9,6
C 15.2	0,25 - 0,50	11,1	1,05	3	0,04	0,11	13	0,11	229	0,60	0,006	7,8
C 16.1	0 - 0,50	12,0	0,87	3	0,04	0,11	12	0,11	191	0,60	0,006	5,6
C 16.2	0,50 - 0,75	3,9	0,62	3	0,03	0,08	9	0,07	48	0,30	0,005	5,6
C 16.3	0,75 - 1,00	1,5	0,28	2	0,01	0,08	8	0,04	29	0,10	0,005	2,7
C 17.1	0 - 0,25	68,7	1,19	4	0,10	0,13	13	0,14	327	0,70	0,006	9,6
C 17.2	0,25 - 0,50	10,3	1,23	4	0,08	0,14	16	0,15	157	0,40	0,008	11,1
C 17.3	0,50 - 0,75	12,9	1,23	4	0,05	0,14	17	0,15	123	0,40	0,009	9,5
C 17.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	12,4	1,21	4	0,04	0,14	17	0,15	118	0,50	0,010	10,3
C 17.4	0,75 - 1,0	2,2	0,63	2	0,01	0,08	12	0,07	46	0,10	0,008	6,8
C 17.5	1,0 - 1,25	1,1	0,35	2	0,01	0,07	10	0,04	55	0,10	0,006	4,7
C 17.6	1,25 - 1,75	1,2	0,30	3	0,01	0,06	10	0,04	38	0,10	0,007	5,8
C 18.1	0 - 0,25	16,6	0,69	2	0,06	0,07	10	0,08	110	0,40	0,005	6,1
C 18.2	0,25 - 0,50	15,4	0,79	3	0,07	0,08	12	0,09	119	0,30	0,005	7,0
C 18.3	0,50 - 0,75	9,8	0,80	3	0,05	0,08	13	0,09	128	0,30	0,005	7,9
C 18.4	0,75 - 1,0	12,6	0,94	3	0,06	0,11	14	0,10	153	0,40	0,006	7,1
C 18.4 Dupla Lab	0,75 - 1,0	12,1	0,96	3	0,06	0,12	13	0,10	142	0,30	0,005	6,3
C 18.5	1,0 - 1,25	9,0	0,75	3	0,05	0,10	13	0,09	112	0,30	0,005	6,4
C 18.6	1,25 - 1,75	4,2	0,41	2	0,02	0,08	11	0,06	51	0,10	0,005	4,4
C 19.1	0 - 0,25	64,2	0,80	3	0,06	0,13	12	0,13	201	0,50	0,010	7,7
C 19.1 Dupla Lab	0 - 0,25	67,5	0,81	3	0,08	0,13	12	0,13	209	0,50	0,012	8,1
C 19.2	0,25 - 0,50	71,7	0,84	3	0,06	0,11	13	0,12	194	0,40	0,007	7,7
C 19.3	0,50 - 0,75	10,9	0,58	3	0,03	0,10	15	0,10	83	0,20	0,005	6,5
C 19.4	0,75 - 1,50	5,7	0,64	3	0,02	0,09	15	0,10	63	0,20	0,005	6,7
C 19.5	1,50 - 2,00	2,7	0,43	2	0,03	0,08	13	0,08	53	0,10	0,004	4,2

Amostra	Prof. (m)	P (%)	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	S (%)	Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ti (%)	Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	U (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 1.1	0 - 0,25	0,067	28,7	0,025	0,20	0,9	0,25	8	1,0	0,011	0,20	1,8
C 1.1 Dupla Campo	0 - 0,25	0,071	29,6	0,025	0,20	1,0	0,25	8	1,3	0,012	0,20	1,9
C 1.2	0,25 - 0,50	0,053	28,3	0,025	0,30	0,8	0,25	7	1,1	0,011	0,20	1,7
C 1.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	0,055	27,8	0,025	0,30	0,9	0,25	9	1,4	0,010	0,20	1,9

Amostra	Prof. (m)	P (%)	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	S (%)	Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ti (%)	Ti (mg.kg <sup>-1</sup> )	U (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 1.3	0,50 - 0,75	0,019	8,7	0,025	0,10	0,9	0,25	3	1,8	0,008	0,10	1,2
C 1.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	0,021	9,0	0,025	0,20	0,9	0,25	2	1,6	0,007	0,10	1,1
C 1.4	0,75 - 1,00	0,011	7,5	0,025	0,10	1,0	0,50	2	2,3	0,008	0,20	1,1
C 1.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	0,013	7,7	0,025	0,10	1,0	0,50	3	2,1	0,008	0,20	1,2
C 1.5	1,00 - 1,25	0,005	5,9	0,025	0,10	0,7	0,25	2	2,9	0,009	0,10	0,9
C 1.5 Dupla Campo	1,00 - 1,25	0,005	6,0	0,025	0,10	0,8	0,25	3	3,0	0,010	0,10	1,0
C 1.5 Dupla Lab	1,00 - 1,25	0,005	5,9	0,025	0,10	0,8	0,25	2	3,0	0,009	0,10	0,8
C 2.1	0 - 0,25	0,047	23,8	0,025	0,20	0,6	0,25	4	1,2	0,009	0,10	1,2
C 2.2	0,25 - 0,50	0,026	11,6	0,025	0,10	0,5	0,25	3	1,4	0,009	0,10	0,9
C 2.3	0,50 - 0,75	0,018	8,6	0,025	0,20	0,7	0,70	3	2,7	0,011	0,10	0,8
C 2.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	0,017	8,6	0,025	0,10	0,7	0,60	3	2,8	0,011	0,10	0,9
C 2.4	0,75 - 1,00	0,010	6,5	0,025	0,10	0,4	0,25	2	2,6	0,008	0,10	0,7
C 2.5	1,00 - 1,25	0,005	4,9	0,025	0,05	0,3	0,25	2	1,7	0,005	0,05	0,6
C 2.6	1,25 - 1,50	0,004	4,4	0,025	0,05	0,3	0,25	2	1,6	0,004	0,05	0,5
C 2.7	1,50 - 1,75	0,004	3,7	0,025	0,05	0,2	0,25	2	1,5	0,004	0,05	0,6
C 2.8	1,75 - 2,00	0,003	3,6	0,025	0,05	0,2	0,25	2	1,7	0,004	0,05	0,5
C 2.8 Dupla Lab	1,75 - 2,00	0,003	3,6	0,025	0,05	0,3	0,25	2	1,7	0,004	0,05	0,5
C 3.1	0 - 0,25	0,044	18,3	0,025	0,30	0,5	0,25	5	2,0	0,010	0,10	1,3
C 3.2	0,25 - 0,50	0,037	19,7	0,025	0,30	0,5	0,25	5	1,8	0,010	0,10	1,3
C 3.3	0,50 - 0,75	0,024	12,0	0,025	0,20	0,7	0,80	3	3,0	0,011	0,10	1,1
C 3.4	0,75 - 1,00	0,009	6,6	0,025	0,10	0,5	0,25	2	3,1	0,008	0,10	1,0
C 3.5	1,00 - 1,25	0,005	5,8	0,025	0,10	0,3	0,25	2	2,1	0,004	0,05	0,8
C 3.5 Dupla Lab	1,00 - 1,25	0,005	5,5	0,025	0,05	0,3	0,25	2	2,1	0,004	0,05	0,7
C 4.1	0 - 0,25	0,028	9,6	0,025	0,10	0,7	0,60	4	2,2	0,009	0,10	0,7
C 4.2	0,25 - 0,50	0,004	5,6	0,025	0,10	0,7	0,25	2	3,0	0,011	0,10	0,5
C 4.3	0,50 - 0,75	0,003	5,1	0,025	0,05	0,6	0,25	2	2,7	0,010	0,10	0,6
C 4.4	0,75 - 1,00	0,003	5,5	0,025	0,05	0,5	0,25	2	2,5	0,007	0,10	0,5
C 5.1	0 - 0,25	0,077	16,8	0,025	0,20	0,4	0,25	5	0,7	0,008	0,10	1,2
C 5.2	0,25 - 0,50	0,016	6,6	0,025	0,10	0,5	0,70	2	2,0	0,008	0,10	0,6
C 5.3	0,50 - 0,75	0,010	6,3	0,025	0,10	0,5	0,50	2	2,8	0,010	0,10	0,9
C 5.4	0,75 - 1,00	0,007	6,0	0,025	0,10	0,5	0,25	2	2,9	0,009	0,10	0,7
C 6.1	0 - 0,25	0,033	22,2	0,025	0,20	0,8	0,80	4	1,7	0,013	0,20	1,5
C 6.2	0,25 - 0,50	0,013	11,6	0,025	0,20	1,2	1,10	4	7,0	0,017	0,10	1,7
C 6.2 Dupla Lab	0,25 - 0,50	0,013	11,1	0,025	0,10	1,2	1,00	4	6,8	0,017	0,10	1,7
C 6.3	0,50 - 0,75	0,012	10,7	0,025	0,10	0,8	0,50	4	4,1	0,011	0,10	1,5
C 7.1	0 - 0,25	0,072	27,2	0,025	0,20	0,8	0,50	8	1,1	0,012	0,20	1,9
C 7.2	0,25 - 0,50	0,028	16,5	0,025	0,20	1,2	0,90	5	4,0	0,015	0,10	2,1
C 8.1	0 - 0,25	0,042	31,0	0,025	0,20	0,7	0,70	5	0,7	0,012	0,20	2,0
C 8.1 Dupla Campo	0 - 0,25	0,039	30,0	0,025	0,30	0,7	0,80	5	0,7	0,011	0,20	2,0
C 8.2	0,25 - 0,50	0,017	11,0	0,025	0,10	0,8	0,70	3	2,5	0,013	0,10	1,1
C 8.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	0,020	13,4	0,025	0,10	0,8	0,20	4	1,9	0,013	0,10	1,2
C 8.3	0,50 - 0,75	0,008	6,6	0,0600	0,10	0,7	0,25	2	5,3	0,016	0,10	1,2
C 8.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	0,007	6,7	0,0600	0,10	0,5	0,25	2	6,0	0,017	0,10	1,1

Amostra	Prof. (m)	P (%)	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	S (%)	Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ti (%)	Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	U (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 8.4	0,75 - 1,00	0,005	5,3	0,025	0,10	0,5	0,25	2	5,8	0,016	0,10	1,2
C 8.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	0,004	5,8	0,025	0,10	0,5	0,25	1	5,2	0,015	0,10	1,1
C 9.1	0 - 0,50	0,032	30,6	0,025	0,10	0,9	0,25	9	1,5	0,011	0,20	1,6
C 9.2	0,50 - 0,75	0,017	12,5	0,025	0,10	1,0	0,80	6	3,7	0,013	0,20	1,4
C 9.3	0,75 - 1,00	0,008	9,0	0,025	0,10	1,1	0,60	5	5,1	0,011	0,10	1,1
C 10.1	0 - 0,25	0,048	18,7	0,025	0,10	0,4	0,25	5	1,7	0,006	0,10	1,2
C 10.1 Dupla Lab	0 - 0,25	0,051	19,1	0,025	0,10	0,5	0,25	5	1,6	0,006	0,10	1,3
C 10.2	0,25 - 0,50	0,002	2,9	0,025	0,05	0,3	0,25	2	3,1	0,002	0,10	0,7
C 10.3	0,50 - 0,75	0,002	4,1	0,025	0,10	0,9	0,25	3	5,0	0,002	0,20	1,4
C 11.1	0 - 0,25	0,178	43,3	0,025	0,50	0,4	0,25	13	1,0	0,011	0,10	1,4
C 11.1 Dupla Campo	0 - 0,25	0,180	41,0	0,025	0,50	0,5	0,50	15	1,2	0,012	0,10	1,5
C 11.2	0,25 - 0,50	0,372	33,0	0,025	0,30	0,6	0,50	18	1,6	0,013	0,10	1,5
C 11.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	0,371	34,7	0,025	0,40	0,7	0,60	18	1,9	0,014	0,10	1,4
C 11.3	0,50 - 0,75	0,250	10,4	0,025	0,20	0,6	0,70	11	3,0	0,015	0,10	1,5
C 11.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	0,261	9,5	0,025	0,10	0,7	0,80	13	5,0	0,015	0,10	1,2
C 11.4	0,75 - 1,00	0,171	12,9	0,025	0,10	0,6	0,70	4	3,2	0,010	0,10	1,1
C 11.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	0,168	14,6	0,025	0,20	0,7	0,70	4	3,4	0,014	0,20	1,4
C 11.5 D	1,00 - 1,25	0,126	14,8	0,025	0,20	0,5	0,60	4	2,2	0,011	0,10	1,3
C 11.6 D	1,25 - 1,50	0,055	12,8	0,025	0,05	0,5	0,25	2	2,7	0,008	0,10	1,5
C 12.1	0 - 0,25	0,050	32,9	0,025	0,20	0,7	0,25	5	0,7	0,012	0,20	2,9
C 12.2	0,25 - 0,50	0,033	17,6	0,025	0,10	0,9	0,60	4	1,2	0,014	0,20	2,2
C 12.3	0,50 - 0,75	0,023	10,8	0,025	0,10	0,8	0,25	4	1,6	0,014	0,10	1,5
C 12.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	0,025	11,4	0,025	0,10	0,8	0,25	4	1,8	0,013	0,10	1,5
C 12.4	0,75 - 1,00	0,012	8,5	0,025	0,10	0,8	0,25	4	5,1	0,016	0,10	1,1
C 13.1	0 - 0,25	0,032	22,2	0,025	0,10	0,4	0,25	4	0,7	0,007	0,10	1,0
C 13.2	0,25 - 0,50	0,006	5,7	0,025	0,05	0,5	0,25	2	3,1	0,008	0,10	0,6
C 13.3	0,50 - 0,75	0,004	6,3	0,025	0,05	0,5	0,25	3	3,7	0,008	0,10	0,6
C 14.1	0 - 0,25	0,042	30,0	0,025	0,20	0,7	0,25	7	1,3	0,012	0,10	1,8
C 14.2	0,25 - 0,50	0,025	15,9	0,025	0,20	1,0	1,20	12	3,7	0,018	0,20	1,4
C 14.3	0,50 - 0,75	0,020	15,0	0,025	0,20	1,1	1,30	11	5,2	0,019	0,20	1,3
C 15.1	0 - 0,25	0,044	40,1	0,025	0,20	0,9	0,25	6	1,1	0,013	0,20	2,8
C 15.2	0,25 - 0,50	0,026	18,2	0,025	0,10	0,8	0,25	5	1,2	0,012	0,10	2,2
C 16.1	0 - 0,50	0,059	18,2	0,025	0,10	0,6	0,25	7	0,8	0,010	0,20	1,5
C 16.2	0,50 - 0,75	0,036	7,8	0,025	0,10	0,6	0,25	4	1,8	0,010	0,10	1,0
C 16.3	0,75 - 1,00	0,011	6,9	0,025	0,10	0,5	0,25	3	2,3	0,007	0,10	0,8
C 17.1	0 - 0,25	0,111	46,9	0,025	0,20	0,8	0,50	8	1,2	0,014	0,20	2,7
C 17.2	0,25 - 0,50	0,030	12,6	0,025	0,10	1,0	0,60	7	4,0	0,019	0,20	1,7
C 17.3	0,50 - 0,75	0,029	15,8	0,025	0,10	1,1	0,60	8	6,4	0,020	0,20	1,9
C 17.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	0,029	15,0	0,025	0,10	1,1	0,50	7	6,0	0,019	0,10	1,8
C 17.4	0,75 - 1,00	0,007	7,8	0,025	0,10	0,9	0,25	5	6,5	0,019	0,10	1,9
C 17.5	1,0 - 1,25	0,005	9,8	0,025	0,10	0,8	0,25	5	5,2	0,033	0,10	1,8
C 17.6	1,25 - 1,75	0,004	11,6	0,025	0,05	0,8	0,25	8	5,4	0,020	0,10	1,6
C 18.1	0 - 0,25	0,077	33,5	0,025	0,20	0,5	0,25	6	0,9	0,009	0,10	1,5

Amostra	Prof. (m)	P (%)	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	S (%)	Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ti (%)	Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	U (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 18.2	0,25 - 0,50	0,065	35,5	0,025	0,2	0,6	0,25	7	1,2	0,010	0,1	1,7
C 18.3	0,50 - 0,75	0,040	29,9	0,025	0,2	0,7	0,25	6	1,9	0,012	0,1	1,5
C 18.4	0,75 - 1,00	0,044	42,2	0,025	0,2	0,8	0,25	10	1,9	0,012	0,1	1,8
C 18.4 Dupla Lab	0,75 - 1,00	0,041	38,8	0,025	0,2	0,7	0,25	9	1,8	0,012	0,1	1,6
C 18.5	1,0 - 1,25	0,035	30,3	0,025	0,2	0,7	0,25	8	2,0	0,011	0,1	1,5
C 18.6	1,25 - 1,75	0,008	11,4	0,025	0,1	1,1	0,25	9	4,6	0,009	0,1	1,4
C 19.1	0 - 0,25	0,127	34,9	0,025	0,2	0,7	0,25	15	1,3	0,011	0,2	2,0
C 19.1 Dupla Lab	0 - 0,25	0,126	35,6	0,025	0,2	0,7	0,25	15	1,4	0,012	0,2	2,3
C 19.2	0,25 - 0,50	0,084	32,8	0,025	0,2	0,9	0,25	13	1,9	0,012	0,2	2,1
C 19.3	0,50 - 0,75	0,025	14,0	0,025	0,1	0,9	0,25	21	4,6	0,013	0,1	2,0
C 19.4	0,75 - 1,50	0,017	14,7	0,025	0,1	1,0	0,25	23	5,5	0,012	0,1	1,8
C 19.5	1,50 - 2,00	0,010	8,7	0,025	0,1	1,0	0,25	22	5,3	0,013	0,1	1,3

Amostra	Prof. (m)	V (mg.kg <sup>-1</sup> )	W (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 1.1	0 - 0,25	14	0,10	51
C 1.1 Dupla Campo	0 - 0,25	16	0,10	53
C 1.2	0,25 - 0,50	14	0,10	46
C 1.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	13	0,10	45
C 1.3	0,50 - 0,75	9	0,05	16
C 1.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	10	0,05	17
C 1.4	0,75 - 1,00	9	0,05	17
C 1.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	8	0,05	17
C 1.5	1,00 - 1,25	8	0,05	10
C 1.5 Dupla Campo	1,00 - 1,25	7	0,05	11
C 1.5 Dupla Lab	1,00 - 1,25	8	0,05	10
C 2.1	0 - 0,25	10	0,20	29
C 2.2	0,25 - 0,50	11	0,20	16
C 2.3	0,50 - 0,75	11	0,10	17
C 2.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	12	0,10	18
C 2.4	0,75 - 1,00	5	0,10	11
C 2.5	1,00 - 1,25	2	0,05	5
C 2.6	1,25 - 1,50	2	0,05	5
C 2.7	1,50 - 1,75	2	0,05	4
C 2.8	1,75 - 2,00	1	0,05	4
C 2.8 Dupla Lab	1,75 - 2,00	1	0,10	4
C 3.1	0 - 0,25	8	0,20	29
C 3.2	0,25 - 0,50	8	0,20	23
C 3.3	0,50 - 0,75	9	0,20	16
C 3.4	0,75 - 1,00	6	0,10	7
C 3.5	1,00 - 1,25	3	0,10	3
C 3.5 Dupla Lab	1,00 - 1,25	3	0,10	3
C 4.1	0 - 0,25	8	0,10	10



Amostra	Prof. (m)	V (mg.kg <sup>-1</sup> )	W (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 4.2	0,25 - 0,50	5	0,05	8
C 4.3	0,50 - 0,75	4	0,05	8
C 4.4	0,75 - 1,0	3	0,05	6
C 5.1	0 - 0,25	9	0,20	32
C 5.2	0,25 - 0,50	7	0,20	16
C 5.3	0,50 - 0,75	7	0,10	12
C 5.4	0,75 - 1,00	6	0,10	8
C 6.1	0 - 0,25	13	0,10	36
C 6.2	0,25 - 0,50	15	0,20	20
C 6.2 Dupla Lab	0,25 - 0,50	14	0,20	19
C 6.3	0,50 - 0,75	9	0,10	14
C 7.1	0 - 0,25	13	0,30	52
C 7.2	0,25 - 0,50	14	0,20	32
C 8.1	0 - 0,25	15	0,30	35
C 8.1 Dupla Campo	0 - 0,25	15	0,20	34
C 8.2	0,25 - 0,50	12	0,10	23
C 8.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	12	0,10	26
C 8.3	0,50 - 0,75	8	0,05	20
C 8.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	7	0,10	19
C 8.4	0,75 - 1,00	5	0,05	13
C 8.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	4	0,10	12
C 9.1	0 - 0,50	13	0,20	49
C 9.2	0,50 - 0,75	13	0,10	22
C 9.3	0,75 - 1,00	9	0,05	13
C 10.1	0 - 0,25	6	0,10	30
C 10.1 Dupla Lab	0 - 0,25	7	0,10	32
C 10.2	0,25 - 0,50	2	0,05	2
C 10.3	0,50 - 0,75	8	0,05	2
C 11.1	0 - 0,25	12	0,30	102
C 11.1 Dupla Campo	0 - 0,25	13	0,40	107
C 11.2	0,25 - 0,50	12	0,10	85
C 11.2 Dupla Campo	0,25 - 0,50	13	0,20	83
C 11.3	0,50 - 0,75	12	0,20	27
C 11.3 Dupla Campo	0,50 - 0,75	11	0,10	22
C 11.4	0,75 - 1,00	6	0,05	22
C 11.4 Dupla Campo	0,75 - 1,00	7	0,20	28
C 11.5 D	1,00 - 1,25	9	0,10	23
C 11.6 D	1,25 - 1,50	5	0,05	16
C 12.1	0 - 0,25	18	0,20	44
C 12.2	0,25 - 0,50	17	0,30	35
C 12.3	0,50 - 0,75	15	0,20	36
C 12.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	15	0,20	35
C 12.4	0,75 - 1,00	10	0,10	21

Amostra	Prof. (m)	V (mg.kg <sup>-1</sup> )	W (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )
C 13.1	0 - 0,25	8	0,10	27
C 13.2	0,25 - 0,50	6	0,05	10
C 13.3	0,50 - 0,75	5	0,05	7
C 14.1	0 - 0,25	13	0,40	52
C 14.2	0,25 - 0,50	19	0,20	25
C 14.3	0,50 - 0,75	17	0,20	21
C 15.1	0 - 0,25	20	0,20	47
C 15.2	0,25 - 0,50	14	0,20	35
C 16.1	0 - 0,50	12	0,10	35
C 16.2	0,50 - 0,75	10	0,10	18
C 16.3	0,75 - 1,00	5	0,05	10
C 17.1	0 - 0,25	16	0,20	74
C 17.2	0,25 - 0,50	16	0,20	64
C 17.3	0,50 - 0,75	17	0,10	35
C 17.3 Dupla Lab	0,50 - 0,75	16	0,10	35
C 17.4	0,75 - 1,00	9	0,05	14
C 17.5	1,0 - 1,25	4	0,05	11
C 17.6	1,25 - 1,75	6	0,05	9
C 18.1	0 - 0,25	11	0,20	30
C 18.2	0,25 - 0,50	11	0,20	29
C 18.3	0,50 - 0,75	11	0,20	30
C 18.4	0,75 - 1,00	13	0,10	29
C 18.4 Dupla Lab	0,75 - 1,00	12	0,10	25
C 18.5	1,0 - 1,25	11	0,10	24
C 18.6	1,25 - 1,75	8	0,05	12
C 19.1	0 - 0,25	13	0,20	90
C 19.1 Dupla Lab	0 - 0,25	13	0,20	95
C 19.2	0,25 - 0,50	12	0,20	73
C 19.3	0,50 - 0,75	9	0,10	26
C 19.4	0,75 - 1,50	10	0,10	20
C 19.5	1,50 - 2,00	6	0,05	13

Amostra	Ag (mg.kg <sup>-1</sup> )	Al (%)	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	B (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ca (%)	Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )
M 1	0,05	0,44	0,60	1,00	0,5	17	0,2	0,010	0,05	0,3	1,1	2,0
M 2	0,05	0,54	1,70	50,90	0,5	12	0,1	0,005	0,05	0,6	3,4	1,1
M 3	0,05	0,57	0,25	0,25	1,0	104	0,3	0,050	0,05	0,9	8,0	2,8
M 3 Dupla Lab	0,05	0,61	0,25	0,25	1,0	117	0,3	0,060	0,05	0,9	7,9	2,8
M 4	0,05	1,51	2,00	0,80	2,0	14	0,4	0,020	0,05	1,1	8,5	2,4
M 5	0,05	0,97	1,70	0,25	1,0	11	0,2	0,020	0,05	0,7	4,4	1,9
M 6	0,05	0,35	8,30	1,10	0,5	15	0,1	0,005	0,05	0,2	2,5	6,5
M 7	0,05	0,42	0,60	0,50	0,5	12	0,1	0,005	0,05	0,4	3,0	0,2
M 7 Dupla Lab	0,05	0,42	0,80	0,25	1,0	12	0,2	0,005	0,05	0,4	3,1	0,3
M 8	0,05	0,34	0,25	1,20	0,5	7	0,2	0,020	0,05	0,2	2,1	1,1
M 8 Dupla Campo	0,05	0,33	0,25	0,60	1,0	9	0,3	0,020	0,05	0,2	1,8	1,3
M 9	0,05	0,42	1,90	1,00	0,5	12	0,2	0,010	0,05	0,5	3,4	0,7
M 10	0,05	0,42	7,30	2,60	1,0	10	0,1	2,200	0,10	0,3	2,7	2,1
M 11	0,05	0,38	0,25	1,20	0,5	15	0,2	0,020	0,05	0,4	1,2	3,9
M 12	0,05	0,25	0,25	1,60	1,0	7	0,1	0,020	0,05	0,1	1,5	0,7
M 12 Dupla Campo	0,05	0,22	0,25	0,25	1,0	7	0,1	0,020	0,05	0,1	1,2	0,5
M 13	0,05	0,58	1,40	4,20	0,5	10	0,3	0,005	0,05	0,2	5,6	0,3
M 14	0,10	0,56	1,80	1,60	0,5	11	0,3	0,005	0,05	0,5	5,0	1,0

Amostra	Fe (%)	Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	K (%)	La (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mg (%)	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Na (%)	Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	P (%)	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )
M 1	0,19	1	0,01	0,06	17	0,07	1	0,05	0,003	0,4	0,005	5,8
M 2	0,35	1	0,01	0,05	15	0,04	16	0,10	0,003	1,5	0,004	5,3
M 3	0,23	2	0,02	0,07	24	0,09	31	0,60	0,007	3,8	0,003	2,3
M 3 Dupla Lab	0,24	2	0,02	0,08	26	0,10	41	0,50	0,008	3,9	0,003	2,5
M 4	0,63	4	0,02	0,16	28	0,13	38	0,30	0,008	3,2	0,005	9,6
M 5	0,5	2	0,01	0,07	27	0,09	18	0,10	0,003	1,5	0,005	6,7
M 6	0,39	1	0,01	0,02	10	0,01	7	0,10	0,002	0,4	0,003	10,3
M 7	0,37	2	0,01	0,05	8	0,02	4	0,05	0,002	0,7	0,002	2,3
M 7 Dupla Lab	0,38	2	0,01	0,05	9	0,02	4	0,05	0,002	0,7	0,002	2,4
M 8	0,07	1	0,01	0,04	19	0,05	14	0,20	0,003	1,1	0,003	3,6
M 8 Dupla Campo	0,07	1	0,01	0,06	24	0,05	18	0,10	0,005	0,7	0,004	3,8
M 9	0,46	2	0,01	0,05	11	0,03	18	0,10	0,003	1,3	0,003	4,3
M 10	0,31	1	0,01	0,05	5	0,03	17	0,10	0,004	0,7	0,004	5,6
M 11	0,15	1	0,02	0,09	12	0,07	6	0,05	0,003	0,5	0,004	2,6
M 12	0,07	1	0,01	0,03	6	0,01	2	0,05	0,002	0,3	0,004	3,4
M 12 Dupla Campo	0,06	1	0,01	0,03	6	0,01	2	0,05	0,002	0,2	0,004	3,0
M 13	0,46	3	0,01	0,03	18	0,01	1	0,10	0,002	0,5	0,003	6,0
M 14	0,85	3	0,01	0,04	14	0,01	13	0,10	0,002	1,1	0,004	6,1

Amostra	S (%)	Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ti (%)	Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	U (mg.kg <sup>-1</sup> )	V (mg.kg <sup>-1</sup> )	W (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )
M 1	0,025	0,05	0,4	0,25	6	7,1	0,001	0,10	1,3	2	0,05	3,0
M 2	0,025	0,10	0,3	0,25	2	6,9	0,006	0,10	1,2	4	0,05	6,0
M 3	0,025	0,05	1,1	0,25	6	12,9	0,003	0,20	2,4	3	0,05	2,0
M 3 Dupla Lab	0,025	0,05	1,3	0,25	7	14,3	0,003	0,20	2,7	3	0,05	2,0
M 4	0,025	0,10	1,0	0,25	5	15,0	0,002	0,20	2,0	7	0,05	6,0
M 5	0,025	0,10	0,5	0,25	3	13,6	0,002	0,10	2,1	6	0,05	5,0
M 6	0,025	0,40	1,6	0,25	3	5,0	0,001	0,10	5,4	6	0,05	1,0
M 7	0,025	0,10	0,8	0,25	2	4,8	0,003	0,10	1,1	5	0,05	2,0
M 7 Dupla Lab	0,025	0,10	0,7	0,25	1	5,0	0,003	0,10	1,2	5	0,05	2,0
M 8	0,025	0,05	0,2	0,25	2	9,7	0,001	0,05	2,2	1	0,05	2,0
M 8 Dupla Campo	0,025	0,05	0,3	0,25	2	11,9	0,001	0,05	2,4	1	0,05	2,0
M 9	0,025	0,10	0,4	0,25	1	4,2	0,011	0,10	1,0	7	0,10	5,0
M 10	0,025	0,10	0,6	0,25	35	2,6	0,003	0,05	1,1	2	0,10	3,0
M 11	0,025	0,05	0,3	0,25	3	5,5	0,001	0,10	1,2	2	0,05	2,0
M 12	0,025	0,05	0,3	0,25	2	2,3	0,001	0,05	1,0	1	0,05	1,0
M 12 Dupla Campo	0,025	0,05	0,3	0,25	2	1,9	0,001	0,05	0,9	1	0,05	0,5
M 13	0,025	0,10	1,5	0,25	2	10,1	0,004	0,10	1,3	9	0,05	2,0
M 14	0,025	0,10	0,9	0,25	1	7,5	0,004	0,20	3,0	11	0,10	2,0

Amostra	Ag (mg.kg <sup>-1</sup> )	Al (%)	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Au (µg.kg <sup>-1</sup> )	B (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ca (%)	Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )
E 1	0,05	0,01	103,10	0,25	0,5	128	0,10	19,81	0,10	0,4	5,0	2,0
E 2	0,05	0,02	0,25	1,70	0,5	2	0,05	21,70	0,05	0,1	2,7	0,4
E 3	0,05	0,02	2,60	0,60	0,5	1	0,10	20,79	0,10	0,7	1,9	1,2
E 4	0,05	0,01	0,70	1,20	0,5	1	0,05	21,30	0,05	0,2	3,5	0,2
E 5	0,05	0,04	0,80	0,25	2,0	2	0,05	21,49	0,05	0,5	2,7	2,2
E 5 Dupla Campo	0,05	0,03	1,40	0,25	2,0	5	0,05	21,57	0,05	0,5	5,1	0,9
E 6	0,05	0,02	0,25	1,20	0,5	6	0,05	21,11	0,05	0,3	1,6	0,6
E 7	0,05	0,02	2,10	1,10	2,0	11	0,05	20,38	0,05	0,3	1,3	0,3
E 7 Dupla Lab	0,05	0,02	2,20	1,40	2,0	12	0,05	20,44	0,05	0,3	1,4	0,4
E 8	0,05	0,01	0,80	0,25	0,5	3	0,05	21,32	0,05	0,2	0,5	1,0
E 9	0,05	0,01	2,00	0,25	0,5	10	0,05	20,93	0,05	0,2	1,6	0,3

Amostra	Fe (%)	Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	K (%)	La (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mg (%)	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Na (%)	Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	P (%)	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )
E 1	2,47	0,5	0,10	0,01	13	9,72	3059	0,4	0,006	2,5	0,012	0,4
E 2	1,08	0,5	0,02	0,01	4	10,96	2198	0,1	0,011	1,2	0,002	0,3
E 3	1,35	0,5	0,03	0,01	3	10,35	2589	0,2	0,007	2,9	0,007	0,3
E 4	1,13	0,5	0,02	0,01	5	10,09	2023	0,1	0,005	2,4	0,001	0,3
E 5	0,98	0,5	0,03	0,02	7	10,09	2038	0,1	0,009	1,9	0,010	0,7
E 5 Dupla Campo	1,07	0,5	0,01	0,01	3	10,01	2040	0,6	0,006	3,5	0,008	0,4
E 6	1,32	0,5	0,03	0,01	1	10,20	1205	0,1	0,006	1,5	0,009	1,5
E 7	1,70	0,5	0,09	0,01	1	9,82	1377	0,2	0,003	1,1	0,011	0,2
E 7 Dupla Lab	1,74	0,5	0,09	0,01	1	9,84	1401	0,1	0,003	2,0	0,011	0,1
E 8	1,29	0,5	0,07	0,01	1	10,71	1517	0,4	0,004	2,5	0,005	0,2
E 9	1,68	0,5	0,41	0,01	1	10,28	1407	0,5	0,004	1,9	0,003	2,1

Amostra	S (%)	Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ti (%)	Tl (mg.kg <sup>-1</sup> )	U (mg.kg <sup>-1</sup> )	V (mg.kg <sup>-1</sup> )	W (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )
E 1	0,025	0,20	0,4	0,25	19	0,10	0,0005	0,10	0,7	8	5,00	63
E 2	0,025	0,05	0,4	0,25	18	0,30	0,0005	0,05	0,3	1	0,05	2
E 3	0,025	0,10	0,4	0,25	14	0,20	0,0005	0,05	0,2	2	0,20	2
E 4	0,06	0,05	0,3	0,25	9	0,30	0,0005	0,05	0,2	1	0,05	1
E 5	0,025	0,05	0,8	0,25	12	0,50	0,0010	0,05	0,1	3	0,05	1
E 5 Dupla Campo	0,025	0,05	0,7	0,25	12	0,20	0,0010	0,05	0,1	2	0,10	2
E 6	0,060	0,05	0,3	0,25	10	0,20	0,0010	0,05	0,1	3	0,10	2
E 7	0,030	0,10	0,2	0,25	11	0,10	0,0005	0,05	0,2	2	0,10	1
E 7 Dupla Lab	0,025	0,10	0,2	0,25	11	0,10	0,0005	0,05	0,2	3	0,05	1
E 8	0,025	0,10	0,1	0,25	12	0,05	0,0010	0,05	0,5	2	0,05	1
E 9	0,090	0,10	0,1	0,25	11	0,05	0,0005	0,05	0,5	3	0,10	1

Amostra	Ag (mg.kg <sup>-1</sup> )	Al (%)	As (mg.kg <sup>-1</sup> )	Au (μg.kg <sup>-1</sup> )	B (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ba (mg.kg <sup>-1</sup> )	Bi (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ca (%)	Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	Co (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )
BJ 1	0,05	3,82	0,25	0,25	0,50	16	0,05	2,51	0,05	23,1	29,3	144,9
BJ 1 Dupla Lab	0,05	3,80	0,25	0,50	0,50	17	0,05	2,52	0,05	23,7	28,8	145,3
BJ 2	0,10	6,67	0,25	1,60	1,00	46	0,05	4,73	0,05	25,6	48,3	144,7
BJ 3	0,05	3,61	0,25	0,25	0,50	31	0,05	2,52	0,05	8,9	8,9	17,2
BJ 4	0,05	5,65	0,25	2,10	1,00	26	0,05	3,79	0,05	28,2	81,7	67,5
BJ 4 Dupla Lab	0,05	5,69	0,25	2,30	1,00	24	0,05	3,79	0,05	26,4	82,3	61,0
BJ 5	0,05	3,36	0,25	0,25	0,50	28	0,05	2,20	0,05	22,2	38,4	83,4
BJ 6	0,05	1,04	0,25	0,25	2,00	34	0,05	0,95	0,05	1,6	13,1	15,0
BJ 7	0,05	4,07	0,25	0,60	0,25	18	0,05	2,73	0,05	34,8	110,7	25,3
BJ 8	0,05	6,31	0,25	0,25	1,00	24	0,05	4,28	0,05	19,5	35,0	48,1
BJ 9	0,05	2,96	0,25	0,25	1,00	17	0,05	1,78	0,05	18,9	13,0	7,6
BJ 9 Dupla Campo	0,05	2,99	0,25	0,25	1,00	17	0,05	1,87	0,05	19,1	15,4	7,0
BJ 10	0,05	2,77	0,25	1,40	2,00	64	0,05	1,52	0,05	27,2	141,1	63,9
BJ 11	0,05	1,38	0,60	0,25	0,25	37	0,05	1,05	0,05	15,5	13,8	58,1
BJ 12	0,05	7,57	0,25	1,00	2,00	46	0,05	5,56	0,05	23,9	44,5	47,0
BJ 13	0,05	2,08	1,00	0,80	8,00	23	0,05	1,88	0,05	16,5	28,1	51,2
BJ 14	0,05	1,79	0,25	0,50	1,00	23	0,05	1,24	0,05	11,7	72,3	28,7
BJ 15	0,05	7,74	0,50	0,25	2,00	40	0,05	5,92	0,05	18,8	28,0	54,1
BJ 16	0,05	5,24	0,70	1,00	2,00	60	0,05	3,9	0,10	14,3	22,1	49,2
BJ 17	0,05	4,99	4,30	0,70	1,00	52	0,05	4,45	0,05	16,9	47,9	49,1
BJ 17 Dupla Campo	0,05	5,02	3,30	0,25	1,00	54	0,05	4,48	0,05	18,4	51,1	49,3
BJ 18	0,05	6,14	0,25	0,60	1,00	61	0,05	4,55	0,05	11,3	50,0	39,2
BJ 19	0,05	4,13	1,90	1,00	2,00	42	0,05	4,64	0,05	41,6	83,2	82,3

Amostra	Fe (%)	Ga (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )	K (%)	La (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mg (%)	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Na (%)	Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	P (%)	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )
BJ 1	1,79	5	0,01	0,02	0,5	1,68	259	0,9	0,510	56,4	0,001	0,5
BJ 1 Dupla Lab	1,82	5	0,01	0,02	0,5	1,70	270	0,9	0,512	58,5	0,001	0,5
BJ 2	2,44	9	0,01	0,02	1,0	2,49	411	0,6	0,761	99,0	0,003	0,8
BJ 3	0,77	5	0,01	0,02	0,5	0,82	171	0,6	0,491	23,8	0,002	0,4
BJ 4	2,71	8	0,01	0,02	1,0	2,55	505	1,0	0,806	114,3	0,002	0,4
BJ 4 Dupla Lab	2,72	8	0,01	0,02	0,5	2,57	494	1,1	0,804	116,8	0,002	0,4
BJ 5	1,98	5	0,01	0,02	0,5	1,86	372	1,0	0,617	79,4	0,002	0,3
BJ 6	0,45	3	0,02	0,03	5,0	0,25	192	0,9	0,164	8,9	0,009	2,0
BJ 7	3,34	5	0,01	0,02	0,5	3,54	525	1,1	0,482	102,6	0,002	0,4
BJ 8	1,63	8	0,01	0,03	1,0	2,19	306	0,7	0,902	90,5	0,005	0,6
BJ 9	1,74	4	0,01	0,02	0,5	1,90	325	0,8	0,578	34,7	0,001	0,2
BJ 9 Dupla Campo	1,77	4	0,01	0,02	0,5	1,88	324	0,8	0,574	37,2	0,001	0,2
BJ 10	2,88	5	0,01	0,03	0,5	2,10	396	0,6	0,384	112,6	0,003	4,1
BJ 11	3,17	5	0,01	0,02	7,0	0,84	381	1,40	0,039	16,1	0,159	0,9
BJ 12	2,02	10	0,01	0,03	1,0	1,93	366	0,6	0,728	60,9	0,004	0,9
BJ 13	1,80	5	0,01	0,04	7,0	0,55	201	1,40	0,389	19,4	0,219	0,5
BJ 14	1,63	4	0,01	0,03	1,0	0,41	144	0,9	0,361	24,0	0,018	0,3
BJ 15	1,54	11	0,01	0,03	1,0	1,54	274	0,8	0,750	44,1	0,003	1,3
BJ 16	1,77	9	0,01	0,06	2,0	0,46	155	1,00	0,657	13,0	0,009	3,5
BJ 17	3,75	10	0,01	0,04	2,0	2,15	658	0,4	0,806	17,4	0,006	0,8
BJ 17 Dupla Campo	3,73	11	0,02	0,04	2,0	2,14	660	0,4	0,807	17,1	0,006	0,9
BJ 18	1,04	9	0,01	0,04	3,0	0,49	171	0,5	0,704	44,7	0,065	0,8
BJ 19	6,36	10	0,01	0,02	1,0	2,84	857	0,4	0,517	21,9	0,007	0,5

Amostra	S (%)	Sb (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sc (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Th (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ti (%)	Ti (mg.kg <sup>-1</sup> )	U (mg.kg <sup>-1</sup> )	V (mg.kg <sup>-1</sup> )	W (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )
BJ 1	0,13	0,05	1,1	0,25	104	0,05	0,021	0,05	0,05	26	0,05	13
BJ 1 Dupla Lab	0,14	0,05	1,2	0,25	113	0,05	0,023	0,05	0,05	27	0,05	13
BJ 2	0,11	0,05	1,3	0,25	185	0,05	0,021	0,05	0,05	13	0,05	22
BJ 3	0,05	0,05	1,4	0,25	114	0,05	0,01	0,05	0,05	4	0,05	6
BJ 4	0,60	0,05	1,3	0,25	165	0,05	0,018	0,05	0,05	15	0,05	22
BJ 4 Dupla Lab	0,08	0,05	1,3	0,25	160	0,05	0,018	0,05	0,05	15	0,05	20
BJ 5	0,05	0,05	1,6	0,25	111	0,05	0,021	0,05	0,05	11	0,05	16
BJ 6	0,05	0,20	2,4	0,25	24	2,50	0,194	0,05	0,50	20	0,10	14
BJ 7	0,09	0,05	1,2	0,25	113	0,05	0,049	0,05	0,05	51	0,05	23
BJ 8	0,05	0,05	2,0	0,25	184	0,05	0,036	0,05	0,05	11	0,05	15
BJ 9	0,05	0,05	0,6	0,25	90	0,05	0,008	0,05	0,05	3	0,05	14
BJ 9 Dupla Campo	0,05	0,05	0,7	0,25	93	0,05	0,008	0,05	0,05	3	0,05	14
BJ 10	0,07	0,10	1,9	0,25	61	0,05	0,056	0,05	0,05	64	0,05	25
BJ 11	0,05	0,10	7,2	0,25	28	2,40	0,171	0,05	0,50	120	0,10	36
BJ 12	0,09	0,05	2,1	0,25	220	0,05	0,022	0,05	0,05	11	0,05	16
BJ 13	0,11	0,05	3,5	0,25	76	0,40	0,091	0,05	0,10	172	0,05	19
BJ 14	0,07	0,05	1,2	0,25	73	0,10	0,072	0,05	0,05	103	0,05	8
BJ 15	0,10	0,05	2,1	0,25	231	0,05	0,017	0,05	0,05	10	0,10	14
BJ 16	0,11	0,05	3,8	0,25	189	0,40	0,130	0,05	0,10	148	0,10	17
BJ 17	0,06	0,50	11,9	0,25	182	0,05	0,066	0,05	0,05	76	0,05	23
BJ 17 Dupla Campo	0,05	0,50	11,7	0,25	187	0,05	0,069	0,05	0,05	81	0,05	24
BJ 18	0,11	0,05	3,4	0,25	194	0,30	0,048	0,05	0,10	26	0,05	8
BJ 19	0,19	1,20	25,4	0,25	127	0,10	0,086	0,05	0,05	592	0,05	28



## ANEXO IV

Amostra	Ag (µg.l <sup>-1</sup> )	Al (µg.l <sup>-1</sup> )	As (µg.l <sup>-1</sup> )	Au (µg.l <sup>-1</sup> )	B (µg.l <sup>-1</sup> )	Ba (µg.l <sup>-1</sup> )	Be (µg.l <sup>-1</sup> )	Bi (µg.l <sup>-1</sup> )	Br (µg.l <sup>-1</sup> )	Ca (µg.l <sup>-1</sup> )	Cd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ce (µg.l <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Co (µg.l <sup>-1</sup> )
VF AG 1	0,025	152	1,8	0,025	6	23,56	0,025	0,025	39	11459	0,080	0,51	5	0,12
VF AG 2	0,025	109	8,1	0,025	14	8,54	0,025	0,025	45	8250	0,100	0,70	11	0,76
VF AG 2 Dupla Lab	0,025	104	8,0	0,025	14	8,46	0,025	0,025	46	8421	0,100	0,60	11	0,71
VF AG 3	0,06	43	202,6	0,025	6	4,89	0,080	0,025	49	8125	0,370	0,33	15	1,95
VF AG 4	0,025	37	447,6	0,025	11	42,49	0,025	0,025	58	25313	0,060	0,87	37	3,31
VF AG 5	0,025	11	59,7	0,025	23	1,74	0,025	0,025	43	9715	0,025	0,13	16	0,23
VF AG 6	0,025	58	634,0	0,025	21	33,9	0,200	0,025	81	47728	0,120	0,46	57	2,11

Amostra	Cr (µg.l <sup>-1</sup> )	Cs (µg.l <sup>-1</sup> )	Cu (µg.l <sup>-1</sup> )	Dy (µg.l <sup>-1</sup> )	Er (µg.l <sup>-1</sup> )	Eu (µg.l <sup>-1</sup> )	Fe (µg.l <sup>-1</sup> )	Ga (µg.l <sup>-1</sup> )	Gd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ge (µg.l <sup>-1</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Hf (µg.l <sup>-1</sup> )	Hg (µg.l <sup>-1</sup> )	Ho (µg.l <sup>-1</sup> )
VF AG 1	0,25	0,03	8,6	0,03	0,01	0,005	142	0,060	0,04	0,025	56	0,01	0,5	0,005
VF AG 2	0,25	0,08	4,6	0,05	0,02	0,005	102	0,025	0,07	0,025	22	0,01	0,5	0,010
VF AG 2 Dupla Lab	0,25	0,07	4,8	0,04	0,02	0,005	72	0,025	0,07	0,025	20	0,01	0,5	0,010
VF AG 3	0,25	0,13	39,4	0,03	0,01	0,01	1007	0,025	0,03	0,025	60	0,01	0,5	0,005
VF AG 4	0,25	0,01	1,8	0,07	0,03	0,02	21707	0,025	0,11	0,025	93	0,01	0,5	0,010
VF AG 5	0,25	0,01	6,7	0,01	0,01	0,005	5	0,025	0,02	0,025	45	0,01	0,5	0,005
VF AG 6	0,6	1,27	1,3	0,03	0,01	0,005	15389	0,025	0,04	0,025	66	0,01	0,5	0,005

Amostra	In (µg.l <sup>-1</sup> )	Ir (µg.l <sup>-1</sup> )	K (µg.l <sup>-1</sup> )	La (µg.l <sup>-1</sup> )	Li (µg.l <sup>-1</sup> )	Lu (µg.l <sup>-1</sup> )	Mg (µg.l <sup>-1</sup> )	Mn (µg.l <sup>-1</sup> )	Mo (µg.l <sup>-1</sup> )	Na (µg.l <sup>-1</sup> )	Nb (µg.l <sup>-1</sup> )	Nd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ni (µg.l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )
VF AG 1	0,005	0,025	1096	0,21	9,2	0,005	6158	2,99	0,05	12837	0,020	0,19	1,4	4
VF AG 2	0,005	0,025	1519	0,32	4,4	0,005	5904	13,64	0,05	10451	0,005	0,36	4,5	17
VF AG 2 Dupla Lab	0,005	0,025	1504	0,27	4,5	0,005	5937	13,57	0,05	10617	0,005	0,27	4,7	17
VF AG 3	0,005	0,025	3276	0,12	33,9	0,005	10531	60,45	0,20	15606	0,005	0,12	14,5	10
VF AG 4	0,005	0,025	2097	0,39	3,2	0,005	15914	444,71	0,10	34389	0,005	0,43	4,6	0
VF AG 5	0,005	0,025	1964	0,06	12,6	0,005	8918	17,16	0,05	16156	0,005	0,07	2,3	21
VF AG 6	0,005	0,025	6270	0,20	25,6	0,005	22279	2174,26	0,10	35245	0,010	0,2	0,6	0

Amostra	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µg.l <sup>-1</sup> )	Os (µg.l <sup>-1</sup> )	P (µg.l <sup>-1</sup> )	Pb (µg.l <sup>-1</sup> )	Pd (µg.l <sup>-1</sup> )	Pr (µg.l <sup>-1</sup> )	Pt (µg.l <sup>-1</sup> )	Rb (µg.l <sup>-1</sup> )	Re (µg.l <sup>-1</sup> )	Rh (µg.l <sup>-1</sup> )	Ru (µg.l <sup>-1</sup> )	S (mg.l <sup>-1</sup> )	Sb (µg.l <sup>-1</sup> )	Sc (µg.l <sup>-1</sup> )
VF AG 1	50	0,025	109	1,8	0,1	0,05	0,005	0,58	0,005	0,005	0,025	5	0,12	3
VF AG 2	50	0,025	80	0,5	0,1	0,09	0,005	1,37	0,005	0,005	0,025	5	0,09	3
VF AG 2 Dupla Lab	50	0,025	68	0,6	0,1	0,07	0,005	1,3	0,005	0,005	0,025	5	0,09	3
VF AG 3	50	0,025	298	3,0	0,1	0,03	0,005	1,72	0,020	0,005	0,025	6	1,03	5
VF AG 4	50	0,025	2008	0,8	0,1	0,10	0,005	1,87	0,010	0,005	0,025	20	0,30	4
VF AG 5	50	0,025	76	0,4	0,1	0,02	0,005	0,52	0,005	0,005	0,025	6	0,06	3
VF AG 6	50	0,025	256	2,1	0,1	0,05	0,005	8,58	0,010	0,005	0,025	39	0,28	5

Amostra	Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ta ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Te ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Th ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ti ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
VF AG 1	0,25	13327	0,03	0,070	17	75,28	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,04
VF AG 2	0,70	11442	0,07	0,025	19	57,95	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,04
VF AG 2 Dupla Lab	0,60	11773	0,06	0,025	21	57,58	0,01	0,010	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,03
VF AG 3	1,10	17643	0,02	0,025	19	73,94	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,080	0,005	0,08
VF AG 4	0,50	15052	0,10	0,025	65	177,42	0,01	0,010	0,025	0,025	10	0,005	0,005	0,09
VF AG 5	0,25	11505	0,01	0,025	18	71,72	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,03
VF AG 6	0,25	18602	0,04	0,025	142	268,71	0,01	0,010	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,04

Amostra	V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
VF AG 1	0,4	0,01	0,14	0,01	15,4	0,17
VF AG 2	0,1	0,01	0,25	0,01	16,4	0,02
VF AG 2 Dupla Lab	0,1	0,02	0,22	0,02	17,5	0,01
VF AG 3	0,1	0,01	0,10	0,01	277,9	0,02
VF AG 4	0,6	0,27	0,35	0,04	3,6	0,27
VF AG 5	0,1	0,01	0,10	0,01	10,9	0,01
VF AG 6	0,1	0,24	0,14	0,01	6,5	0,04

Amostra	Ag ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Al ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Au ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ba ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Be ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Bi ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ca ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ce ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Co ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
B AG 1	0,025	2	3,30	0,025	3	0,78	1,04	0,025	18	2173	0,025	0,005	5	0,01
B AG 2	0,025	30	10,10	0,025	3	1,12	1,05	0,025	27	16667	0,025	0,020	10	0,14
B AG 3	0,025	6	7,60	0,025	15	1,81	0,46	0,025	34	18472	0,025	0,010	23	0,01
B AG 3 Dupla Lab	0,025	3	8,20	0,025	14	1,56	0,47	0,025	34	18291	0,025	0,010	22	0,01
B AG 4	0,025	7	0,70	0,025	11	17,72	0,92	0,025	26	9513	0,025	0,005	20	0,01
B AG 5	0,025	4	1,30	0,025	5	1,08	1,15	0,025	22	4430	0,025	0,010	9	0,05
B AG 6	0,025	68	3,50	0,025	46	4,15	1,58	0,025	75	61839	0,120	0,270	75	0,08
B AG 6 Dupla Lab	0,025	66	3,30	0,025	48	4,27	1,74	0,025	74	60638	0,130	0,250	73	0,08
B AG 7	0,025	1439	0,25	0,025	14	63,94	2,18	0,025	19	8879	0,110	3,380	15	0,59
B AG 8	0,025	44	3,30	0,025	8	20,65	6,03	0,025	41	34074	0,350	0,110	68	0,38
B AG 9	0,025	118	1,30	0,025	39	37,83	1,85	0,025	59	31527	0,410	0,340	45	0,02
B AG 10	0,025	3	28,90	0,025	5	1,34	0,43	0,025	27	7596	0,360	0,005	10	0,01

Amostra	Cr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cs ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Dy ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Er ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Eu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ga ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Gd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ge ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Hf ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Hg ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ho ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
B AG 1	0,25	0,005	108,7	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	20	0,01	0,20	0,005
B AG 2	0,25	1,250	47,5	0,005	0,005	0,005	11	0,025	0,005	0,025	45	0,01	0,20	0,005
B AG 3	0,25	0,690	74,4	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,010	0,025	61	0,01	0,10	0,005
B AG 3 Dupla Lab	0,25	0,680	72,6	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	62	0,01	0,05	0,005
B AG 4	0,25	0,060	5,8	0,010	0,010	0,005	14	0,025	0,005	0,025	33	0,01	0,10	0,005
B AG 5	0,25	0,170	4,1	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	25	0,01	0,05	0,005
B AG 6	0,25	4,120	19,7	0,030	0,010	0,005	5	0,025	0,040	0,025	65	0,01	0,10	0,005
B AG 6 Dupla Lab	0,25	3,950	20,8	0,030	0,010	0,005	28	0,025	0,030	0,025	65	0,01	0,05	0,005
B AG 7	0,25	0,200	2,3	5,210	2,050	0,270	14	0,025	4,710	0,025	6	0,01	0,05	0,930
B AG 8	0,25	2,750	14,6	0,040	0,020	0,005	24	0,025	0,040	0,025	21	0,01	0,10	0,005
B AG 9	0,25	0,240	2,9	0,940	0,480	0,100	29	0,025	0,870	0,025	10	0,01	0,05	0,190
B AG 10	0,25	0,270	66,7	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	29	0,01	0,05	0,005

Amostra	In ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ir ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	K ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	La ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Lu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Mg ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Mo ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Na ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Nb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )
B AG 1	0,005	0,025	333	0,005	4,1	0,005	771	0,25	0,05	7478	0,005	0,005	1,7	2
B AG 2	0,005	0,025	699	0,010	23,9	0,005	2730	7,05	0,10	14270	0,005	0,010	0,6	27
B AG 3	0,005	0,025	1606	0,010	23,1	0,005	4131	0,38	0,10	21382	0,005	0,005	0,4	26
B AG 3 Dupla Lab	0,005	0,025	1619	0,010	23,1	0,005	4144	0,28	0,10	21787	0,005	0,010	0,1	25
B AG 4	0,005	0,025	1708	0,005	4,6	0,005	3173	1,32	0,05	18750	0,005	0,005	0,1	25
B AG 5	0,005	0,025	486	0,010	7,1	0,005	937	1,15	0,20	11769	0,005	0,010	0,2	4
B AG 6	0,005	0,025	4067	0,250	52,2	0,005	21480	17,51	0,10	48060	0,005	0,160	0,7	204
B AG 6 Dupla Lab	0,005	0,025	4002	0,230	48,1	0,005	21129	17,34	0,10	47232	0,005	0,160	0,6	203
B AG 7	0,005	0,025	3332	3,040	1,1	0,150	1404	267,59	0,05	15394	0,005	6,860	0,3	50
B AG 8	0,005	0,025	2147	0,100	32,6	0,005	12820	17,98	0,05	42940	0,005	0,110	4,4	80
B AG 9	0,005	0,025	2441	0,500	2,7	0,060	11549	43,34	0,05	40159	0,005	1,420	0,2	135
B AG 10	0,005	0,025	902	0,005	8,7	0,005	1536	0,40	0,20	11895	0,005	0,005	0,6	12

Amostra	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µg.l <sup>-1</sup> )	Os (µg.l <sup>-1</sup> )	P (µg.l <sup>-1</sup> )	Pb (µg.l <sup>-1</sup> )	Pd (µg.l <sup>-1</sup> )	Pr (µg.l <sup>-1</sup> )	Pt (µg.l <sup>-1</sup> )	Rb (µg.l <sup>-1</sup> )	Re (µg.l <sup>-1</sup> )	Rh (µg.l <sup>-1</sup> )	Ru (µg.l <sup>-1</sup> )	S (mg.l <sup>-1</sup> )	Sb (µg.l <sup>-1</sup> )	Sc (µg.l <sup>-1</sup> )
B AG 1	50	0,025	286	0,40	0,1	0,005	0,005	1,70	0,005	0,005	0,025	0,5	0,025	1
B AG 2	50	0,025	183	0,30	0,1	0,005	0,005	2,15	0,005	0,005	0,025	1,0	0,025	2
B AG 3	50	0,025	101	1,00	0,1	0,005	0,005	1,14	0,005	0,005	0,025	1,0	0,025	2
B AG 3 Dupla Lab	50	0,025	110	0,90	0,1	0,005	0,005	1,15	0,005	0,005	0,025	1,0	0,025	2
B AG 4	50	0,025	134	0,05	0,1	0,005	0,005	6,90	0,005	0,005	0,025	0,5	0,025	1
B AG 5	50	0,025	187	0,10	0,1	0,005	0,005	0,82	0,005	0,005	0,025	0,5	0,025	1
B AG 6	50	0,025	102	1,20	0,1	0,040	0,005	15,13	0,005	0,005	0,025	5,0	0,025	2
B AG 6 Dupla Lab	50	0,025	90	1,20	0,1	0,030	0,005	14,54	0,005	0,005	0,025	5,0	0,025	2
B AG 7	50	0,025	24	0,05	0,1	1,140	0,005	8,64	0,005	0,005	0,025	1,0	0,025	1
B AG 8	50	0,025	137	0,30	0,1	0,020	0,005	17,28	0,005	0,005	0,025	10,0	0,025	2
B AG 9	50	0,025	89	0,05	0,1	0,250	0,005	5,97	0,005	0,005	0,025	9,0	0,025	2
B AG 10	50	0,025	122	1,00	0,1	0,005	0,005	2,13	0,005	0,005	0,025	1,0	0,025	1

Amostra	Se (µg.l <sup>-1</sup> )	Si (µg.l <sup>-1</sup> )	Sm (µg.l <sup>-1</sup> )	Sn (µg.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Sr (µg.l <sup>-1</sup> )	Ta (µg.l <sup>-1</sup> )	Tb (µg.l <sup>-1</sup> )	Te (µg.l <sup>-1</sup> )	Th (µg.l <sup>-1</sup> )	Ti (µg.l <sup>-1</sup> )	Tl (µg.l <sup>-1</sup> )	Tm (µg.l <sup>-1</sup> )	U (µg.l <sup>-1</sup> )
B AG 1	0,25	10059	0,01	0,060	1	13,83	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	3,86
B AG 2	0,25	11704	0,01	0,025	6	54,96	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	9,60
B AG 3	0,25	12763	0,01	0,025	3	63,33	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	2,41
B AG 3 Dupla Lab	0,25	13045	0,01	0,025	4	64,04	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	2,45
B AG 4	0,25	9417	0,01	0,025	2	50,55	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,040	0,005	0,34
B AG 5	0,25	10773	0,01	0,025	2	18,61	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	1,83
B AG 6	0,25	11758	0,02	0,025	7	351,07	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	24,82
B AG 6 Dupla Lab	0,25	11443	0,03	0,025	7	350,92	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	24,98
B AG 7	0,25	6028	2,24	0,025	2	27,40	0,01	0,850	0,025	0,025	5	0,120	0,230	0,69
B AG 8	0,25	13374	0,03	0,025	34	261,18	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,070	0,005	7,62
B AG 9	0,25	10027	0,54	0,025	29	308,16	0,01	0,150	0,025	0,025	5	0,050	0,070	1,24
B AG 10	0,25	8381	0,01	0,025	3	23,41	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	3,06

Amostra	V (µg.l <sup>-1</sup> )	W (µg.l <sup>-1</sup> )	Y (µg.l <sup>-1</sup> )	Yb (µg.l <sup>-1</sup> )	Zn (µg.l <sup>-1</sup> )	Zr (µg.l <sup>-1</sup> )
B AG 1	0,1	0,01	0,03	0,005	142,2	0,01
B AG 2	0,1	0,01	0,04	0,005	151,6	0,01
B AG 3	0,2	0,01	0,05	0,005	113,0	0,01
B AG 3 Dupla Lab	0,2	0,01	0,04	0,005	112,0	0,01
B AG 4	0,7	0,01	0,12	0,010	6,3	0,01
B AG 5	0,5	0,01	0,01	0,005	35,0	0,01
B AG 6	0,2	0,01	0,25	0,010	90,2	0,01
B AG 6 Dupla Lab	0,8	0,01	0,25	0,005	92,0	0,01
B AG 7	0,4	0,01	32,95	1,270	8,1	0,01
B AG 8	0,3	0,01	0,28	0,020	54,5	0,01
B AG 9	0,7	0,01	6,03	0,420	10,2	0,01
B AG 10	0,4	0,05	0,01	0,005	101,2	0,01

Amostra	Ag (µg.l <sup>-1</sup> )	Al (µg.l <sup>-1</sup> )	As (µg.l <sup>-1</sup> )	Au (µg.l <sup>-1</sup> )	B (µg.l <sup>-1</sup> )	Ba (µg.l <sup>-1</sup> )	Be (µg.l <sup>-1</sup> )	Bi (µg.l <sup>-1</sup> )	Br (µg.l <sup>-1</sup> )	Ca (µg.l <sup>-1</sup> )	Cd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ce (µg.l <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Co (µg.l <sup>-1</sup> )
C AG 1	0,025	5	0,50	0,025	223	67,14	0,050	0,025	363	54573	0,070	0,12	51	0,89
C AG 2	0,025	3	0,25	0,025	66	66,85	0,025	0,025	226	36581	0,025	0,35	73	0,15
C AG 3	0,025	22	0,25	0,025	30	98,96	0,250	0,025	319	41539	0,140	0,26	34	0,09
C AG 3 Dupla Lab	0,025	21	0,25	0,025	31	100,93	0,220	0,025	322	42037	0,150	0,28	34	0,09
C AG 4	0,025	67	0,25	0,025	61	91,28	0,440	0,025	237	52879	0,025	1,06	29	0,23
C AG 5	0,025	37	0,25	0,025	140	81,41	0,220	0,025	286	32865	0,100	0,79	37	0,12
C AG 6	0,025	19	0,25	0,025	217	118,78	0,025	0,025	441	76309	0,025	3,19	31	0,11
C AG 7	0,025	4	0,25	0,025	79	46,04	0,025	0,025	275	48343	0,025	0,13	33	0,01
C AG 8	0,025	5	0,25	0,025	127	105,24	0,025	0,025	227	43162	0,025	0,06	34	0,11
C AG 9	0,025	147	0,25	0,025	118	42,59	0,250	0,025	173	38299	0,090	2,45	21	0,76
C AG 10	0,025	11	0,70	0,025	42	41,15	0,025	0,025	290	58152	0,025	0,20	37	0,07
C AG 11	0,025	6	0,25	0,025	83	13,58	0,090	0,025	90	21369	0,025	0,02	12	0,10
C AG 11 Dupla Lab	0,025	6	0,25	0,025	80	13,60	0,080	0,025	89	20746	0,025	0,01	12	0,09
C AG 12	0,025	9	0,70	0,025	136	39,07	0,025	0,025	268	65494	0,025	0,19	36	0,10

Amostra	Cr (µg.l <sup>-1</sup> )	Cs (µg.l <sup>-1</sup> )	Cu (µg.l <sup>-1</sup> )	Dy (µg.l <sup>-1</sup> )	Er (µg.l <sup>-1</sup> )	Eu (µg.l <sup>-1</sup> )	Fe (µg.l <sup>-1</sup> )	Ga (µg.l <sup>-1</sup> )	Gd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ge (µg.l <sup>-1</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Hf (µg.l <sup>-1</sup> )	Hg (µg.l <sup>-1</sup> )	Ho (µg.l <sup>-1</sup> )
C AG 1	0,25	1,63	2,2	0,09	0,15	0,010	5	0,025	0,11	0,025	23	0,01	0,05	0,030
C AG 2	0,25	0,24	67,5	0,33	0,21	0,080	16	0,025	0,4	0,025	60	0,01	0,05	0,070
C AG 3	0,25	0,66	2,3	0,04	0,02	0,005	5	0,025	0,07	0,025	40	0,01	0,05	0,010
C AG 3 Dupla Lab	0,25	0,67	2,2	0,04	0,02	0,005	5	0,025	0,07	0,025	39	0,01	0,05	0,010
C AG 4	0,25	0,24	2,8	0,53	0,27	0,140	26	0,025	0,75	0,025	20	0,01	0,05	0,100
C AG 5	0,25	0,64	14,3	0,96	0,56	0,270	10	0,025	1,35	0,025	13	0,01	0,05	0,190
C AG 6	0,25	0,36	9,5	0,44	0,22	0,160	26	0,025	0,71	0,025	45	0,01	0,05	0,090
C AG 7	0,25	0,14	1,3	0,02	0,01	0,005	5	0,025	0,03	0,025	52	0,01	0,05	0,005
C AG 8	0,25	0,78	3,6	0,26	0,20	0,080	15	0,025	0,39	0,025	101	0,01	0,05	0,060
C AG 9	0,25	0,54	2,1	1,42	0,75	0,430	22	0,025	1,87	0,025	18	0,01	0,05	0,270
C AG 10	0,25	0,12	2,5	0,01	0,01	0,005	30	0,025	0,04	0,025	119	0,01	0,05	0,005
C AG 11	0,25	0,07	7,0	0,07	0,05	0,020	5	0,025	0,1	0,025	38	0,01	0,05	0,010
C AG 11 Dupla Lab	0,25	0,06	6,7	0,07	0,05	0,020	5	0,025	0,08	0,025	39	0,01	0,05	0,010
C AG 12	0,25	0,67	7,0	0,18	0,13	0,080	5	0,025	0,61	0,025	93	0,01	0,05	0,040

Amostra	In (µg.l <sup>-1</sup> )	Ir (µg.l <sup>-1</sup> )	K (µg.l <sup>-1</sup> )	La (µg.l <sup>-1</sup> )	Li (µg.l <sup>-1</sup> )	Lu (µg.l <sup>-1</sup> )	Mg (µg.l <sup>-1</sup> )	Mn (µg.l <sup>-1</sup> )	Mo (µg.l <sup>-1</sup> )	Na (µg.l <sup>-1</sup> )	Nb (µg.l <sup>-1</sup> )	Nd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ni (µg.l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )
C AG 1	0,005	0,025	36606	0,14	1,8	0,060	9355	50,05	0,10	63338	0,010	0,27	0,5	175
C AG 2	0,005	0,025	5550	1,83	0,2	0,030	8517	1,57	0,05	39041	0,005	2,51	0,9	16
C AG 3	0,005	0,025	15203	0,35	2,6	0,005	6661	23,37	0,10	37447	0,005	0,29	0,6	102
C AG 3 Dupla Lab	0,005	0,025	15212	0,36	2,7	0,005	6622	23,44	0,05	37534	0,005	0,27	0,5	103
C AG 4	0,005	0,025	5284	3,87	3,1	0,030	7927	15,20	0,05	25427	0,005	3,11	0,3	104
C AG 5	0,005	0,025	13924	3,13	2,2	0,080	7682	6,55	0,05	43886	0,005	4,92	0,4	99
C AG 6	0,005	0,025	10179	4,45	0,5	0,020	16935	35,87	0,05	43273	0,010	5,47	0,5	144
C AG 7	0,005	0,025	3586	0,13	0,5	0,005	7123	19,70	0,05	26311	0,005	0,16	0,1	57
C AG 8	0,005	0,025	34299	0,98	0,3	0,040	9019	0,62	0,20	33866	0,005	1,91	0,1	60
C AG 9	0,005	0,025	13862	4,46	1,7	0,110	7585	16,18	0,05	27566	0,005	8,08	0,1	108
C AG 10	0,005	0,025	9617	0,15	0,1	0,005	7187	5,14	0,40	35150	0,005	0,18	0,1	18
C AG 11	0,005	0,025	1383	0,19	2,9	0,010	4146	0,62	0,05	14009	0,005	0,31	0,1	40
C AG 11 Dupla Lab	0,005	0,025	1316	0,20	2,6	0,010	4086	0,46	0,05	13783	0,005	0,33	0,1	40
C AG 12	0,005	0,025	31398	1,20	0,1	0,030	9976	0,33	0,50	47840	0,005	2,03	0,8	125

Amostra	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µg.l <sup>-1</sup> )	Os (µg.l <sup>-1</sup> )	P (µg.l <sup>-1</sup> )	Pb (µg.l <sup>-1</sup> )	Pd (µg.l <sup>-1</sup> )	Pr (µg.l <sup>-1</sup> )	Pt (µg.l <sup>-1</sup> )	Rb (µg.l <sup>-1</sup> )	Re (µg.l <sup>-1</sup> )	Rh (µg.l <sup>-1</sup> )	Ru (µg.l <sup>-1</sup> )	S (mg.l <sup>-1</sup> )	Sb (µg.l <sup>-1</sup> )	Sc (µg.l <sup>-1</sup> )
C AG 1	100	0,025	35	0,4	0,1	0,05	0,005	52,03	0,005	0,005	0,025	31	0,090	1
C AG 2	50	0,025	38	1,8	0,1	0,6	0,005	12,54	0,005	0,005	0,025	12	0,025	1
C AG 3	50	0,025	44	0,1	0,1	0,06	0,005	31,34	0,005	0,005	0,025	17	0,090	1
C AG 3 Dupla Lab	50	0,025	43	0,1	0,1	0,07	0,005	30,99	0,005	0,005	0,025	18	0,090	1
C AG 4	50	0,025	45	0,6	0,1	0,78	0,005	15,16	0,005	0,005	0,025	26	0,070	1
C AG 5	50	0,025	54	1,0	0,1	0,99	0,005	32,01	0,005	0,005	0,025	25	0,025	1
C AG 6	50	0,025	42	1,0	0,1	1,26	0,005	18,09	0,005	0,005	0,025	55	0,110	1
C AG 7	100	0,025	36	0,3	0,1	0,03	0,005	8,12	0,005	0,005	0,025	22	0,100	1
C AG 8	100	0,025	76	0,4	0,1	0,35	0,005	40,46	0,005	0,005	0,025	23	0,150	1
C AG 9	50	0,025	43	0,4	0,1	1,6	0,005	31,40	0,005	0,005	0,025	28	0,025	1
C AG 10	100	0,025	47	0,3	0,1	0,04	0,005	16,91	0,005	0,005	0,025	33	0,250	1
C AG 11	50	0,025	54	0,3	0,1	0,06	0,005	4,74	0,005	0,005	0,025	9	0,025	1
C AG 11 Dupla Lab	50	0,025	52	0,4	0,1	0,07	0,005	4,68	0,005	0,005	0,025	9	0,025	1
C AG 12	50	0,025	58	0,9	0,1	0,4	0,005	51,53	0,010	0,005	0,025	29	0,250	1

Amostra	Se (µg.l <sup>-1</sup> )	Si (µg.l <sup>-1</sup> )	Sm (µg.l <sup>-1</sup> )	Sn (µg.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Sr (µg.l <sup>-1</sup> )	Ta (µg.l <sup>-1</sup> )	Tb (µg.l <sup>-1</sup> )	Te (µg.l <sup>-1</sup> )	Th (µg.l <sup>-1</sup> )	Ti (µg.l <sup>-1</sup> )	Tl (µg.l <sup>-1</sup> )	Tm (µg.l <sup>-1</sup> )	U (µg.l <sup>-1</sup> )
C AG 1	1,50	2950	0,06	0,025	86	179,35	0,01	0,010	0,025	0,025	5	0,63	0,030	0,03
C AG 2	0,80	2143	0,42	0,025	33	135,43	0,01	0,050	0,025	0,025	5	0,09	0,030	0,09
C AG 3	1,00	2704	0,06	0,025	42	131,45	0,01	0,010	0,025	0,025	5	0,13	0,005	0,07
C AG 3 Dupla Lab	0,90	2618	0,05	0,025	42	134,37	0,01	0,010	0,025	0,025	5	0,13	0,005	0,07
C AG 4	0,90	3753	0,59	0,025	65	167,02	0,01	0,090	0,025	0,025	5	0,07	0,030	0,11
C AG 5	1,00	5184	1,13	0,025	62	134,98	0,01	0,170	0,025	0,025	5	0,18	0,070	0,11
C AG 6	1,60	4765	0,87	0,025	146	301,60	0,01	0,080	0,025	0,025	5	0,13	0,030	0,20
C AG 7	1,10	2456	0,02	0,025	61	86,59	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,02	0,005	0,05
C AG 8	1,40	2005	0,39	0,025	64	122,67	0,01	0,040	0,025	0,025	5	0,20	0,030	0,21
C AG 9	0,60	3279	1,83	0,025	75	122,66	0,01	0,250	0,025	0,025	5	0,29	0,100	0,28
C AG 10	1,10	1709	0,03	0,025	74	141,38	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,05	0,005	1,49
C AG 11	0,25	3349	0,08	0,025	25	58,19	0,01	0,010	0,025	0,025	5	0,01	0,010	0,05
C AG 11 Dupla Lab	0,25	3273	0,10	0,025	25	59,10	0,01	0,010	0,025	0,025	5	0,01	0,010	0,05
C AG 12	1,30	2544	0,41	0,025	80	147,75	0,01	0,030	0,025	0,025	5	0,10	0,020	0,73

Amostra	V (µg.l <sup>-1</sup> )	W (µg.l <sup>-1</sup> )	Y (µg.l <sup>-1</sup> )	Yb (µg.l <sup>-1</sup> )	Zn (µg.l <sup>-1</sup> )	Zr (µg.l <sup>-1</sup> )
C AG 1	1,1	0,04	1,39	0,32	44,1	0,06
C AG 2	0,4	0,02	3,17	0,18	131,6	0,01
C AG 3	0,4	0,02	0,31	0,02	10,8	0,01
C AG 3 Dupla Lab	0,4	0,02	0,33	0,02	10,2	0,01
C AG 4	1,0	0,05	4,45	0,19	54,7	0,03
C AG 5	0,6	0,01	7,50	0,47	77,0	0,02
C AG 6	0,4	0,03	3,40	0,17	31,2	0,17
C AG 7	0,10	0,03	0,19	0,01	8,4	0,04
C AG 8	0,4	0,02	2,27	0,23	10,4	0,01
C AG 9	0,1	0,02	9,18	0,69	18,9	0,03
C AG 10	1,0	0,06	0,17	0,01	4,9	0,06
C AG 11	1,8	0,04	0,46	0,06	28,9	0,01
C AG 11 Dupla Lab	1,8	0,04	0,47	0,06	27,6	0,01
C AG 12	0,5	0,02	1,59	0,15	11,9	0,09

Amostra	Ag (µg.l <sup>-1</sup> )	Al (µg.l <sup>-1</sup> )	As (µg.l <sup>-1</sup> )	Au (µg.l <sup>-1</sup> )	B (µg.l <sup>-1</sup> )	Ba (µg.l <sup>-1</sup> )	Be (µg.l <sup>-1</sup> )	Bi (µg.l <sup>-1</sup> )	Br (µg.l <sup>-1</sup> )	Ca (µg.l <sup>-1</sup> )	Cd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ce (µg.l <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Co (µg.l <sup>-1</sup> )
M AG 1	0,025	50	0,70	0,025	17	107,37	2,770	0,025	232	41432	0,025	0,27	36	0,15
M AG 2	0,025	8	0,50	0,025	17	40,04	0,160	0,025	159	50457	0,025	0,05	21	0,05
M AG 3	0,025	6	0,60	0,025	68	122,17	0,025	0,025	173	86582	0,025	0,05	50	0,06
M AG 4	0,025	45	0,70	0,025	110	55,47	0,025	0,025	309	61689	0,025	0,65	44	0,11
M AG 5	0,025	501	0,25	0,025	14	86,58	6,680	0,025	190	28884	0,130	1,51	27	1,87
M AG 6	0,025	6	0,60	0,025	17	26,33	0,060	0,025	82	39046	0,025	0,10	13	0,05
M AG 6 Dupla Lab	0,025	8	0,60	0,025	16	28,00	0,150	0,025	85	39997	0,025	0,10	13	0,05

Amostra	Cr (µg.l <sup>-1</sup> )	Cs (µg.l <sup>-1</sup> )	Cu (µg.l <sup>-1</sup> )	Dy (µg.l <sup>-1</sup> )	Er (µg.l <sup>-1</sup> )	Eu (µg.l <sup>-1</sup> )	Fe (µg.l <sup>-1</sup> )	Ga (µg.l <sup>-1</sup> )	Gd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ge (µg.l <sup>-1</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Hf (µg.l <sup>-1</sup> )	Hg (µg.l <sup>-1</sup> )	Ho (µg.l <sup>-1</sup> )
M AG 1	0,25	0,07	2,7	0,03	0,020	0,005	5	0,025	0,07	0,025	30	0,01	0,05	0,005
M AG 2	0,25	0,09	1,5	0,02	0,010	0,005	5	0,025	0,04	0,025	83	0,01	0,05	0,005
M AG 3	0,25	0,15	3,5	0,01	0,005	0,005	50	0,025	0,02	0,025	158	0,01	0,05	0,005
M AG 4	0,25	0,61	16,7	0,17	0,100	0,04	5	0,025	0,23	0,025	65	0,03	0,05	0,040
M AG 5	0,25	0,08	2,3	0,08	0,030	0,010	10	0,025	0,11	0,025	55	0,01	0,05	0,010
M AG 6	0,25	0,05	3,4	0,07	0,030	0,010	5	0,025	0,12	0,025	62	0,01	0,05	0,005
M AG 6 Dupla Lab	0,25	0,05	3,8	0,06	0,030	0,020	5	0,025	0,13	0,025	64	0,01	0,05	0,005

Amostra	In (µg.l <sup>-1</sup> )	Ir (µg.l <sup>-1</sup> )	K (µg.l <sup>-1</sup> )	La (µg.l <sup>-1</sup> )	Li (µg.l <sup>-1</sup> )	Lu (µg.l <sup>-1</sup> )	Mg (µg.l <sup>-1</sup> )	Mn (µg.l <sup>-1</sup> )	Mo (µg.l <sup>-1</sup> )	Na (µg.l <sup>-1</sup> )	Nb (µg.l <sup>-1</sup> )	Nd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ni (µg.l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )
M AG 1	0,005	0,025	3071	0,12	7,3	0,005	20940	3,09	0,05	27805	0,005	0,29	0,4	132
M AG 2	0,005	0,025	1618	0,05	3,5	0,005	4399	0,22	0,20	14608	0,005	0,12	0,1	32
M AG 3	0,005	0,025	23430	0,04	0,5	0,005	21495	75,18	0,10	46053	0,005	0,05	0,3	11
M AG 4	0,005	0,025	28980	0,44	0,7	0,020	9388	6,65	0,10	38287	0,005	0,74	0,3	118
M AG 5	0,005	0,025	2329	0,91	4,8	0,005	4905	67,53	0,05	20645	0,005	0,49	1,8	57
M AG 6	0,005	0,025	1899	0,23	3,2	0,005	4259	1,18	0,10	9970	0,005	0,39	0,1	25
M AG 6 Dupla Lab	0,005	0,025	1809	0,23	3,3	0,005	4366	1,24	0,10	10110	0,005	0,41	0,1	25

Amostra	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µg.l <sup>-1</sup> )	Os (µg.l <sup>-1</sup> )	P (µg.l <sup>-1</sup> )	Pb (µg.l <sup>-1</sup> )	Pd (µg.l <sup>-1</sup> )	Pr (µg.l <sup>-1</sup> )	Pt (µg.l <sup>-1</sup> )	Rb (µg.l <sup>-1</sup> )	Re (µg.l <sup>-1</sup> )	Rh (µg.l <sup>-1</sup> )	Ru (µg.l <sup>-1</sup> )	S (mg.l <sup>-1</sup> )	Sb (µg.l <sup>-1</sup> )	Sc (µg.l <sup>-1</sup> )
M AG 1	50	0,025	37	0,3	0,1	0,05	0,005	7,76	0,005	0,005	0,025	14	0,080	1
M AG 2	50	0,025	20	0,1	0,1	0,03	0,005	5,5	0,005	0,005	0,025	15	0,130	2
M AG 3	200	0,025	45	0,1	0,1	0,01	0,005	34,05	0,005	0,005	0,025	81	0,210	2
M AG 4	100	0,025	56	0,3	0,1	0,14	0,005	56,62	0,005	0,005	0,025	20	0,190	1
M AG 5	50	0,025	39	0,7	0,1	0,12	0,005	8,19	0,005	0,005	0,025	8	0,025	1
M AG 6	50	0,025	42	0,3	0,1	0,07	0,005	6,07	0,005	0,005	0,025	14	0,090	1
M AG 6 Dupla Lab	50	0,025	39	0,3	0,1	0,08	0,005	6,66	0,005	0,005	0,025	13	0,090	2



Amostra	Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ta ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Te ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Th ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ti ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
M AG 1	0,90	5976	0,07	0,025	43	215,23	0,01	0,010	0,025	0,025	5	0,020	0,005	0,18
M AG 2	1,10	5412	0,04	0,025	42	108,29	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,030	0,005	1,41
M AG 3	1,50	6400	0,01	0,025	201	285,25	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,080	0,005	1,17
M AG 4	1,00	4076	0,18	0,025	61	155,32	0,01	0,030	0,025	0,070	5	0,150	0,010	0,30
M AG 5	0,60	3417	0,10	0,025	20	54,8	0,01	0,020	0,025	0,025	5	0,060	0,005	0,10
M AG 6	0,25	5736	0,08	0,025	39	110,6	0,01	0,010	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,16
M AG 6 Dupla Lab	0,25	6057	0,09	0,025	38	119,26	0,01	0,010	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,16

Amostra	V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
M AG 1	0,8	0,03	0,17	0,020	42,2	0,03
M AG 2	0,7	0,07	0,13	0,010	3,1	0,02
M AG 3	0,3	0,01	0,05	0,005	4,9	0,04
M AG 4	0,4	0,02	1,44	0,110	18,0	0,57
M AG 5	0,1	0,01	0,61	0,020	15,9	0,11
M AG 6	0,6	0,03	0,44	0,020	13,7	0,01
M AG 6 Dupla Lab	0,6	0,04	0,47	0,020	15,0	0,01

Amostra	Ag ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Al ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Au ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ba ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Be ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Bi ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ca ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ce ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Co ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
E AG 1	0,025	1,0	0,25	0,25	3	0,81	0,25	0,25	36	58533	0,25	0,005	6	0,01
E AG 1 Dupla Lab	0,025	0,5	0,25	0,25	3	0,76	0,25	0,25	36	58105	0,25	0,005	6	0,01
E AG 2	0,025	0,5	0,25	0,25	3	0,97	0,25	0,25	39	48428	0,25	0,005	6	0,03
E AG 3	0,025	0,5	0,25	0,25	3	5,94	0,25	0,25	37	31337	0,25	0,005	7	0,01
E AG 4	0,025	3,0	0,25	0,25	3	2,51	0,25	0,25	33	40422	0,25	0,005	5	0,01

Amostra	Cr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cs ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Dy ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Er ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Eu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ga ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Gd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ge ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Hf ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Hg ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ho ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
E AG 1	0,25	0,180	1,1	0,005	0,005	0,005	32	0,025	0,005	0,025	310	0,01	0,05	0,005
E AG 1 Dupla Lab	0,25	0,170	1,1	0,005	0,005	0,005	19	0,025	0,005	0,025	310	0,01	0,05	0,005
E AG 2	0,25	0,550	0,9	0,005	0,005	0,005	34	0,025	0,005	0,025	267	0,01	0,05	0,005
E AG 3	0,25	0,005	0,3	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	139	0,01	0,05	0,005
E AG 4	0,25	0,005	5,9	0,005	0,005	0,005	70	0,025	0,005	0,025	210	0,01	0,05	0,005

Amostra	In ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ir ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	K ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	La ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Lu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Mg ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Mo ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Na ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Nb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )
E AG 1	0,005	0,025	1152	0,005	4,4	0,005	31170	0,025	0,05	6709	0,005	0,005	0,4	10
E AG 1 Dupla Lab	0,005	0,025	1101	0,005	4,8	0,005	31653	0,110	0,05	6553	0,005	0,010	0,1	10
E AG 2	0,005	0,025	2477	0,005	8,6	0,005	26000	24,090	0,05	6904	0,005	0,005	0,5	9
E AG 3	0,005	0,025	764	0,005	2,0	0,005	17781	1,140	0,80	6583	0,005	0,005	0,1	14
E AG 4	0,005	0,025	435	0,005	4,1	0,005	21700	0,420	0,05	5389	0,005	0,005	0,3	9

Amostra	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Os ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Pd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Pr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Pt ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Re ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Rh ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ru ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	S (mg.l <sup>-1</sup> )	Sb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
E AG 1	50	0,025	20	0,05	0,1	0,005	0,005	3,38	0,005	0,005	0,025	3	0,025	1
E AG 1 Dupla Lab	50	0,025	21	0,05	0,1	0,005	0,005	3,38	0,005	0,005	0,025	3	0,025	1
E AG 2	50	0,025	28	0,05	0,1	0,005	0,005	8,55	0,005	0,005	0,025	2	0,025	1
E AG 3	50	0,025	20	0,05	0,1	0,005	0,005	1,79	0,005	0,005	0,025	3	0,025	1
E AG 4	50	0,025	30	0,20	0,1	0,005	0,005	0,55	0,005	0,005	0,025	2	0,025	1

Amostra	Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ta ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Te ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Th ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ti ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
E AG 1	0,25	3588	0,01	0,025	8	15,03	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,15
E AG 1 Dupla Lab	0,25	3574	0,01	0,025	8	15,12	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,15
E AG 2	0,25	5031	0,01	0,025	4	16,55	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,070	0,005	0,17
E AG 3	0,25	2815	0,01	0,025	25	13,47	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,06
E AG 4	0,25	3345	0,01	0,025	7	18,89	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,10

Amostra	V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
E AG 1	0,1	0,01	0,05	0,005	7,1	0,01
E AG 1 Dupla Lab	0,1	0,01	0,06	0,010	8,6	0,01
E AG 2	0,1	0,08	0,05	0,005	12,1	0,01
E AG 3	0,1	0,01	0,03	0,005	6,0	0,01
E AG 4	0,1	0,03	0,04	0,005	12,8	0,01

Amostra	Ag (µg.l <sup>-1</sup> )	Al (µg.l <sup>-1</sup> )	As (µg.l <sup>-1</sup> )	Au (µg.l <sup>-1</sup> )	B (µg.l <sup>-1</sup> )	Ba (µg.l <sup>-1</sup> )	Be (µg.l <sup>-1</sup> )	Bi (µg.l <sup>-1</sup> )	Br (µg.l <sup>-1</sup> )	Ca (µg.l <sup>-1</sup> )	Cd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ce (µg.l <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Co (µg.l <sup>-1</sup> )
BJ AG 1	0,025	3	2,4	0,025	15	19,47	0,025	0,025	191	93404	0,025	0,005	55	0,26
BJ AG 2	0,025	1	0,6	0,025	14	95,71	0,025	0,025	226	109993	0,025	0,005	48	0,01
BJ AG 3	0,025	1	0,7	0,025	28	6,03	0,025	0,025	71	76637	0,025	0,005	11	0,01
BJ AG 4	0,025	4	0,8	0,025	14	29,82	0,025	0,025	162	100241	0,025	0,005	49	0,01
BJ AG 5	0,025	1	0,7	0,025	24	76,65	0,025	0,025	236	79478	0,025	0,005	50	0,01
BJ AG 6	0,025	1	1,3	0,025	11	67,36	0,025	0,025	98	73976	0,025	0,005	12	0,01
BJ AG 6R	0,025	<1	1,3	0,025	11	64,32	0,025	0,025	98	74241	0,025	0,005	12	0,01

Amostra	Cr (µg.l <sup>-1</sup> )	Cs (µg.l <sup>-1</sup> )	Cu (µg.l <sup>-1</sup> )	Dy (µg.l <sup>-1</sup> )	Er (µg.l <sup>-1</sup> )	Eu (µg.l <sup>-1</sup> )	Fe (µg.l <sup>-1</sup> )	Ga (µg.l <sup>-1</sup> )	Gd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ge (µg.l <sup>-1</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Hf (µg.l <sup>-1</sup> )	Hg (µg.l <sup>-1</sup> )	Ho (µg.l <sup>-1</sup> )
BJ AG 1	0,25	0,005	4,1	0,010	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	310	0,01	0,05	0,005
BJ AG 2	0,25	0,005	8,0	0,005	0,005	0,005	53	0,025	0,005	0,025	370	0,01	0,05	0,005
BJ AG 3	0,25	0,005	4,9	0,005	0,005	0,005	20	0,025	0,005	0,025	329	0,01	0,05	0,005
BJ AG 4	0,25	0,005	7,2	0,005	0,005	0,005	21	0,025	0,005	0,025	312	0,01	0,05	0,005
BJ AG 5	0,25	0,005	4,5	0,010	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	380	0,01	0,05	0,005
BJ AG 6	0,25	0,010	0,9	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	327	0,01	0,05	0,005
BJ AG 6R	0,25	0,010	0,9	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	330	0,01	0,05	0,005

Amostra	In (µg.l <sup>-1</sup> )	Ir (µg.l <sup>-1</sup> )	K (µg.l <sup>-1</sup> )	La (µg.l <sup>-1</sup> )	Li (µg.l <sup>-1</sup> )	Lu (µg.l <sup>-1</sup> )	Mg (µg.l <sup>-1</sup> )	Mn (µg.l <sup>-1</sup> )	Mo (µg.l <sup>-1</sup> )	Na (µg.l <sup>-1</sup> )	Nb (µg.l <sup>-1</sup> )	Nd (µg.l <sup>-1</sup> )	Ni (µg.l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )
BJ AG 1	0,005	0,025	1120	0,005	0,2	0,005	56391	0,53	0,6	54481	0,005	0,005	2,8	127
BJ AG 2	0,005	0,025	745	0,005	4,2	0,005	39318	0,24	0,1	73764	0,005	0,005	0,1	91
BJ AG 3	0,005	0,025	531	0,005	1,0	0,005	35528	0,48	0,1	28542	0,005	0,005	0,1	46
BJ AG 4	0,005	0,025	77	0,005	1,0	0,005	38924	0,11	0,1	36613	0,005	0,005	0,1	82
BJ AG 5	0,005	0,025	630	0,005	3,3	0,005	35369	0,10	0,2	72081	0,005	0,010	0,1	46
BJ AG 6	0,005	0,025	297	0,005	3,5	0,005	32169	0,46	0,2	35184	0,005	0,005	0,1	46
BJ AG 6R	0,005	0,025	298	0,005	3,4	0,005	32065	0,43	0,2	35887	0,005	0,005	0,1	44

Amostra	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µg.l <sup>-1</sup> )	Os (µg.l <sup>-1</sup> )	P (µg.l <sup>-1</sup> )	Pb (µg.l <sup>-1</sup> )	Pd (µg.l <sup>-1</sup> )	Pr (µg.l <sup>-1</sup> )	Pt (µg.l <sup>-1</sup> )	Rb (µg.l <sup>-1</sup> )	Re (µg.l <sup>-1</sup> )	Rh (µg.l <sup>-1</sup> )	Ru (µg.l <sup>-1</sup> )	S (mg.l <sup>-1</sup> )	Sb (µg.l <sup>-1</sup> )	Sc (µg.l <sup>-1</sup> )
BJ AG 1	50	0,025	433	0,10	0,1	0,005	0,005	0,72	0,010	0,005	0,025	38	0,160	4
BJ AG 2	50	0,025	35	0,10	0,1	0,005	0,005	0,21	0,005	0,005	0,025	39	0,025	4
BJ AG 3	50	0,025	233	0,05	0,1	0,005	0,005	0,37	0,005	0,005	0,025	15	0,025	4
BJ AG 4	50	0,025	24	0,60	0,1	0,005	0,005	0,13	0,005	0,005	0,025	21	0,025	4
BJ AG 5	50	0,025	28	0,10	0,1	0,005	0,005	0,12	0,005	0,005	0,025	15	0,025	4
BJ AG 6	50	0,025	10	0,05	0,1	0,005	0,005	0,52	0,005	0,005	0,025	15	0,100	4
BJ AG 6R	50	0,025	10	0,05	0,1	0,005	0,005	0,52	0,005	0,005	0,025	14	0,100	4

Amostra	Se (µg.l <sup>-1</sup> )	Si (µg.l <sup>-1</sup> )	Sm (µg.l <sup>-1</sup> )	Sn (µg.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Sr (µg.l <sup>-1</sup> )	Ta (µg.l <sup>-1</sup> )	Tb (µg.l <sup>-1</sup> )	Te (µg.l <sup>-1</sup> )	Th (µg.l <sup>-1</sup> )	Ti (µg.l <sup>-1</sup> )	Tl (µg.l <sup>-1</sup> )	Tm (µg.l <sup>-1</sup> )	U (µg.l <sup>-1</sup> )
BJ AG 1	1,3	13631	0,01	0,025	116	247,50	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,020	0,005	0,32
BJ AG 2	1,3	11997	0,01	0,025	112	282,24	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	1,04
BJ AG 3	0,5	13058	0,01	0,025	51	183,49	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,020	0,005	0,07
BJ AG 4	0,9	13378	0,01	0,025	69	296,63	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	0,16
BJ AG 5	1,4	15312	0,01	0,025	54	340,06	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005	1,00
BJ AG 6	0,8	13096	0,01	0,025	50	148,00	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,020	0,005	0,32
BJ AG 6R	0,8	13172	0,01	0,025	48	150,42	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,020	0,005	0,31

Amostra	V (µg.l <sup>-1</sup> )	W (µg.l <sup>-1</sup> )	Y (µg.l <sup>-1</sup> )	Yb (µg.l <sup>-1</sup> )	Zn (µg.l <sup>-1</sup> )	Zr (µg.l <sup>-1</sup> )
BJ AG 1	34,7	0,02	0,02	0,005	4,6	0,01
BJ AG 2	17,2	0,01	0,05	0,005	20,9	0,01
BJ AG 3	8,7	0,01	0,01	0,005	4,4	0,01
BJ AG 4	18,7	0,01	0,02	0,005	14,0	0,01
BJ AG 5	15,6	0,14	0,08	0,005	9,3	0,01
BJ AG 6	19,5	0,01	0,01	0,005	2,8	0,01
BJ AG 6R	19,5	0,01	0,01	0,005	3,1	0,01

ANEXO V

Amostra	Ag ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Al ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Au ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ba ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Be ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Bi ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Br ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ca ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ce ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cl ( $\text{mg.l}^{-1}$ )
Vila Flor	0,025	8	0,25	0,025	3	0,91	0,025	0,025	6	257	0,025	0,005	3,0
Baião	0,025	4	0,25	0,025	3	1,01	0,025	0,025	8	385	0,025	0,005	2,0
Aveiro	0,025	16	0,25	0,025	5	0,83	0,025	0,025	29	368	0,025	0,005	8,0
Escusa	0,025	6	0,25	0,025	7	0,53	0,025	0,025	3	207	0,025	0,005	0,5
Beja	0,025	48	0,25	0,025	9	2,58	0,025	0,025	9	3085	0,025	0,010	0,5

Amostra	Co ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cs ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Dy ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Er ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Eu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Fe ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ga ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Gd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ge ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Hf ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Hg ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
Vila Flor	0,03	0,25	0,005	1,8	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	0,01	0,05
Baião	0,04	0,25	0,005	1,3	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	0,01	0,05
Aveiro	0,01	0,25	0,005	3,4	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	0,01	0,05
Escusa	0,03	0,25	0,005	0,9	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	0,01	0,05
Beja	0,04	0,80	0,010	3,2	0,005	0,005	0,005	5	0,025	0,005	0,025	0,01	0,05

Amostra	Ho ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	In ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ir ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	K ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	La ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Li ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Lu ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Mg ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Mn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Mo ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Na ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Nb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Nd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
Vila Flor	0,005	0,005	0,025	418	0,005	0,10	0,005	285	1,15	0,05	312	0,005	0,005
Baião	0,005	0,005	0,025	516	0,005	0,10	0,005	231	4,78	0,05	1238	0,005	0,005
Aveiro	0,005	0,005	0,025	272	0,005	0,10	0,005	712	0,78	0,05	6492	0,005	0,005
Escusa	0,005	0,005	0,025	143	0,005	0,05	0,005	25	0,39	0,05	290	0,005	0,005
Beja	0,005	0,005	0,025	2248	0,010	0,30	0,005	300	0,17	0,10	1318	0,005	0,005

Amostra	Ni ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Os ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	P ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Pd ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Pr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Pt ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Rb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Re ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Rh ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ru ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	S ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	Sb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
Vila Flor	0,7	0,025	10	0,05	0,1	0,005	0,005	0,35	0,005	0,005	0,025	1,0	0,025
Baião	0,8	0,025	10	0,05	0,1	0,005	0,005	0,57	0,005	0,005	0,025	0,5	0,025
Aveiro	0,7	0,025	10	0,30	0,1	0,005	0,005	0,18	0,005	0,005	0,025	0,5	0,025
Escusa	1,4	0,025	10	0,10	0,1	0,005	0,005	0,19	0,005	0,005	0,025	1,0	0,025
Beja	0,2	0,025	10	0,10	0,1	0,005	0,005	3,45	0,005	0,005	0,025	1,0	0,21

Amostra	Sc ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Se ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Si ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Sr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ta ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Te ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Th ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Ti ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tl ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Tm ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
Vila Flor	0,5	0,25	11	0,01	0,025	2,08	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005
Baião	0,5	0,25	14	0,01	0,025	1,62	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005
Aveiro	0,5	0,25	12	0,01	0,025	4,37	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005
Escusa	0,5	0,25	20	0,01	0,025	0,34	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005
Beja	0,5	0,25	455	0,01	0,025	7,62	0,01	0,005	0,025	0,025	5	0,005	0,005

Amostra	U ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	V ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	W ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Y ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Yb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Zr ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )
Vila Flor	0,10	0,9	0,07	0,005	0,005	29,3	0,01
Baião	0,01	0,4	0,10	0,005	0,005	24,9	0,01
Aveiro	0,01	0,6	0,01	0,005	0,005	49,2	0,01
Escusa	0,01	0,1	0,01	0,005	0,005	58,1	0,09
Beja	0,01	1,3	0,04	0,005	0,005	11,7	0,20